



**FINAL PROJECT – TK141581**

**HYDROCRACKING OF COCONUT OIL USING Ni-Fe/HZSM-5 CATALYST FOR BIOFUEL PRODUCTION**

**By:**

**Afrida Nur Aini  
NRP. 02211564000017**

**Irene Fransisca Theresia  
NRP. 022115464000040**

**Academic Supervisor :  
Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng, Sc, Ph.D  
NIP. 1977 05 29 2003 12 1002**

**Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA  
NIP. 1950 04 28 1979 03 1002**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2018**



**SKRIPSI – TK141581**

***HYDROCRACKING* MINYAK KELAPA MENGGUNAKAN  
KATALIS Ni-Fe/HZSM-5 UNTUK MEMPRODUKSI  
BIOFUEL**

**Oleh:**

**Afrida Nur Aini**

**NRP. 02211564000017**

**Irene Fransisca Theresia**

**NRP. 022115464000040**

**Dosen Pembimbing:**

**Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng, Sc, Ph.D**

**NIP. 1977 05 29 2003 12 1002**

**Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA**

**NIP. 1950 04 28 1979 03 1002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**

# LEMBAR PENGESAHAN

## *HYDROCRACKING* MINYAK KELAPA MENGGUNAKAN KATALIS Ni-Fe/HZSM-5 UNTUK MEMPRODUKSI BIOFUEL

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik Pada Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

Afrida Nur Aini

02211546000017

Irene Fransisca Theresia

02211546000040

Disetujui oleh Tim penguji Akhir :

1. Firman Kurniawansyah, S.T, M.Eng, Sc, Ph.D... (Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA... (Pembimbing II)
3. Ir. Ignatius Gunardi, MT... (Penguji I)
4. Donny Satria Bhuana, S.T, M.Sc. Adv... (Penguji II)
5. Siti Zullaikah, S.T, MT, Ph.D... (Penguji III)

Surabaya, 18 Januari 2018



## ***Hydrocracking Minyak Kelapa Menggunakan Katalis Ni-Fe/HZSM-5 untuk Memproduksi Biofuel***

**Nama : Afrida Nur Aini (02211546000017)**

**Irene Fransisca T. (02211546000040)**

**Dosen Pembimbing: Firman K. ,S.T.,M.Eng, Sc., Ph.D**

**Prof. Dr. Ir. Ahcmad Roesyadi, DEA**

### ***Abstrak***

*Meningkatnya konsumsi bahan bakar fosil di tiap tahunnya menyebabkan ketersediaannya semakin berkurang. Oleh karena itu, dibutuhkan pengembangan sumber energi terbarukan sebagai pengganti bahan bakar fosil. Salah satu sumber energi alternatif yang potensial adalah biofuel. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan metode impregnasi mengetahui pengaruh % loading Ni-Fe pada HZSM-5 terhadap karakteristik katalis, mengetahui pengaruh penambahan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dan temperatur reaksi terhadap yield biofuel melalui proses hydrocracking berbasis minyak kelapa. Alur dari penelitian ini meliputi pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan metode dry impregnation lalu proses hydrocracking minyak kelapa. Produk yang dihasilkan selanjutnya dianalisa dengan menggunakan GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrophotometry). Dalam penelitian ini memiliki variable tetap dan variable bebas. Variable tetap meliputi bahan baku, jenis katalis, massa katalis (2 gram) dan jumlah bahan baku (200 ml). Sedangkan variable bebas meliputi suhu reaksi pada proses hydrocracking ini, yaitu 300, 325, 350, 375 dan 400 °C. Dari modifikasi katalis Ni-Fe/HZSM-5 didapatkan penurunan nilai surface area pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 loading 10% ratio 1:1 sebesar 312,909 m<sup>2</sup>/g. Yield gas oil pada proses pembuatan biofuel mencapai nilai terbesar 38,6% pada suhu 375 °C dengan menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 10% (1:1). Komposisi biofuel yang dihasilkan terdiri dari senyawa n-paraffin seperti dodekana, tridekana, heptadekana, pentadekana. Yield biofuel meningkat seiring*

*meningkatnya suhu reaksi pada hydrocracking dari 350°C sampai 400°C.*

***Kata kunci : biofuel, minyak kelapa, katalis Ni-Fe/HZSM-5***

## **“Hydrocracking of Coconut Oil Using Ni-Fe/HZSM-5 Catalyst for Biofuel Production”**

**Name : Afrida Nur Aini (02211546000017)**  
**Irene Fransisca T. (02211546000040)**  
**Advisor : Firman K., S.T., M.Eng, Sc., Ph.D**  
**Prof. Dr. Ir. Ahcmad Roesyadi, DEA**

### ***Abstract***

*The increasing consumption of fossil fuels in each year cause its availability so rare. Therefore, required the development of renewable energy sources as a substitute for fossil fuels. One source of alternative energy potential is biofuel. This research aims to study the influence of catalyst making Ni-Fe/HZSM-5 by method of impregnation know how% Ni-Fe loading on HZSM-5 catalysts, knowing the characteristics against the influence of the addition of a catalyst of Ni-Fe/HZSM-5 and the temperature of the reaction to yield-based hydrocracking process biofuel coconut oil. The plot of this research include the manufacture of catalysts of Ni-Fe/HZSM-5 by method of dry impregnation process of hydrocracking then coconut oil. The resulting product is subsequently analyzed using GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrophotometry). In this research have fixed and variable variables. Fixed variables include raw materials, type of catalyst, catalyst mass (2 g) and the amount of raw materials (200 ml). While the free variables include temperature reaction process of hydrocracking, i.e. 300, 325, 350.375 and 400°C. Catalytic modification of Ni-Fe/HZSM-5 brings about a decrease the value of the surface area of the catalyst in Ni-Fe/HZSM-5 loading the 10% ratio 1:1 of 312.909 m<sup>2</sup>/g. gas oil Yield in the process of making biofuels reached 38.6% on the largest temperature 375°C using a catalyst of Ni-Fe/HZSM-5 10% (1:1). The resulting biofuel composition comprising n-paraffin compounds such as dodekana, tridekana, heptadekana, pentadekana. The biofuel yield increase over the*

*increasing temperature of the reaction on hydrocracking of 350°C until 400°C.*

***Key words:*** *biofuel, coconut oil, Ni-Fe/HZSM-5 catalyst*

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur kami panjatkan kepada Tuhan YME karena atas rahmat dan karunia-Nya kami dapat melaksanakan Tugas Laporan Skripsi yang berjudul ***Hydrocracking Minyak Kelapa Menggunakan Katalis Ni-Fe/HZSM-5 untuk Memproduksi Biofuel*** dan menyelesaikan laporan ini tepat pada waktunya. Tugas Akhir ini merupakan syarat kelulusan bagi mahasiswa tahap sarjana di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Selama penyusunan laporan ini, kami banyak sekali mendapat bimbingan, dorongan, serta bantuan dari banyak pihak. Untuk itu, kami ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Orang tua serta seluruh keluarga kami atas doa, dukungan, bimbingan, perhatian dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
2. Bapak Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D., selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
3. Bapak Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng, Sc, Ph.D selaku Dosen Pembimbing yang telah membimbing dan membantu kami
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, atas bimbingan dan saran yang telah diberikan.
5. Bapak dan Ibu Dosen Pengajar serta seluruh karyawan Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dan rekan-rekan dari Laboratorium Teknik Reaksi Kimia serta semua pihak yang telah membantu penyelesaian penelitian ini, yang tidak dapat kami sebutkan satu-persatu.

Kami menyadari bahwa penulisan laporan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, oleh karena itu kami sangat mengharapkan saran dan masukan yang konstruktif demi kesempurnaan laporan ini.



Surabaya, Januari 2018

Penyusun

## DAFTAR ISI

### LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK .....	i
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI .....	vii
DAFTAR GAMBAR .....	ix
DAFTAR TABEL .....	xi

### BAB I PENDAHULUAN

I.1	Latar Belakang .....	1
I.2	Perumusan Masalah .....	3
I.3	Tujuan Penelitian .....	4
I.4	Manfaat Penelitian .....	4

### BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1	Minyak .....	5
II.2	Minyak Nabati .....	7
II.3	Minyak Kelapa.....	9
II.4	Bahan Bakar Minyak .....	12
	II.4.1 Bensin ( <i>Gasoline</i> ).....	12
	II.4.2 Minyak Tanah ( <i>Kerosene</i> ).....	13
	II.4.3 Bahan Bakar Diesel.....	14
II.5	Perengkahan ( <i>cracking</i> ) Minyak Nabati .....	20
	II.5.1 Perengkahan Termal ( <i>Thermal Cracking</i> ).....	21
	II.5.2 Perengkahan Katalitik ( <i>Catalytic Cracking</i> )..	22
	II.5.3 Perengkahan Hidro ( <i>Hydrocracking</i> ) .....	23
II.6	Katalis dan Material Pendukung .....	25
	II.6.1 Penggolongan Katalis.....	25
	II.6.2 Pembuatan Katalis.....	26
II.7	Zeolit.....	28
	II.7.1 Zeolit ZSM-5 .....	28
II.8	Logam Ni-Fe.....	35
	II.8.1 Logam Ni .....	35
	II.8.2 Logam Fe .....	35
II.9	Penelitian Terdahulu .....	35

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

III.1	Bahan dan Alat.....	37
	III.1.1 Bahan .....	37
	III.1.2 Alat .....	38
III.2	Variabel yang Digunakan .....	39
	III.2.1 Variabel Tetap.....	39
	III.2.2 Variabel Berubah .....	39
III.3	Parameter yang Dianalisa .....	39
	III.3.1 Bahan Baku Minyak Kelapa .....	39
	III.3.2 Katalis Ni-Fe/HZSM-5 .....	39
	III.3.3 Produk Biofuel.....	39
III.4	Diagram Alir Penelitian .....	40
	III.4.1 Pembuatan Katalis .....	41
	III.4.2 Minyak Kelapa.....	42
III.5	Prosedur Penelitian .....	44
	III.5.1 Pembuatan Katalis .....	44
	III.5.2 Karakterisasi Katalis .....	45
	III.5.3 Proses <i>Hydrocracking</i> .....	45
III.6	Perhitungan Yield Produk.....	46
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
IV.1	Analisa Komposisi Minyak Kelapa .....	47
IV.2	Analisa Katalis Ni-Fe/HZSM-5 .....	49
IV.3	Analisa Produk Biofuel.....	56
BAB V Kesimpulan .....		67
DAFTAR PUSTAKA.....		viii
Appendiks A		
Appendiks B		

## DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Struktur zeolit ZSM-5 terdiri dari unit pentasil .....	32
Gambar II.2	Mekanisme Katalis Heterogen pada Reaksi Hidrogenasi Ikatan rangkap pada Alkena .....	34
Gambar III.1	Peralatan Kalsinasi .....	38
Gambar III.2	Peralatan Proses <i>Hydrocracking</i> .....	38
Gambar III.3	Diagram Alir Prosedur Penelitian .....	40
Gambar III.4	Diagram Alir Perubahan NH <sub>4</sub> ZSM-5 menjadi HZSM-5 .....	41
Gambar III.5	Diagram Alir Prosedur Impregnasi .....	42
Gambar III.6	Diagram Alir Prosedur Impregnasi Fe .....	43
Gambar III.7	Diagram Alir <i>Hydrocracking</i> Minyak Kelapa.....	44
Gambar IV.1	Hasil Analisa GCMS Minyak Kelapa .....	48
Gambar IV.2	Pola Xray diffraction katalis.....	51
Gambar IV.3	Spektra GCMS .....	55
Gambar IV.4	Pengaruh Temperature Reaksi Katalis Ni-Fe/HZSM-5 5% : 1:1.....	57
Gambar IV.5	Pengaruh Temperatur Reaksi Katalis Ni-Fe/HZSM-5 5% : 1:2.....	58
Gambar IV.6	Pengaruh Temperature Reaksi Katalis Ni-Fe/HZSM-5 10% : 1:1.....	59
Gambar IV.7	Pengaruh Temperature Reaksi Katalis Ni-Fe/HZSM-5 10% : 1:2.....	60
Gambar IV.8	Mekanisme Reaksi <i>Hydrocracking</i> Minyak Kelapa .....	61
Gambar IV.9	Skema Reaksi untuk Konversi Trigliserida menjadi Hidrokarbon .....	62
Gambar IV.10	Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Yield Biofuel Ni-Fe/HZSM-5 5% ; 1:1 .....	63

Gambar IV.11 Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Yield Biofuel Ni-Fe/HZSM-5 5% ; 1:2.....	64
Gambar IV.12 Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Yield Biofuel Ni-Fe/HZSM-5 10% ; 1:1.....	65
Gambar IV.13 Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Yield Biofuel Ni-Fe/HZSM-5 10% ; 1:2.....	66

## DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Asam Lemak yang Terdapat dalam Minyak dan Lemak .....	6
Tabel II.2	Minyak Nabati.....	8
Tabel II.3	Minyak Kelapa.....	9
Tabel II.4	Komposisi Kimia Daging Buah Kelapa pada Tingkat Kematangan .....	10
Tabel II.5	Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa .....	11
Tabel II.6	Analisis Elementer Minyak Bumi .....	12
Tabel II.7	Standar dan Mutu (Spesifikasi) Bahan Bakar Minyak Jenis Bensin 88 .....	13
Tabel II.8	Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah I .....	16
Tabel II.9	Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah II .....	17
Tabel II.10	Karakteristik Solar Indonesia .....	18
Tabel II.11	Perbandingan Proses Perengkakan .....	20
Tabel IV.1	Hasil Analisa Komposisi Minyak Kelapa .....	49
Tabel IV.2	Sifat-Sifat Katalis Ni-Fe/HZSM-5 .....	50

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **I.1 Latar Belakang**

Berdasarkan data statistik minyak bumi yang dikeluarkan Ditjen Migas (2012), bahwa konsumsi BBM di Indonesia meningkat dari 374,691 juta barel pada tahun 2006 menjadi 394,052 juta barel di tahun 2011. Dan minyak solar adalah BBM yang paling banyak dikonsumsi, yaitu 169,175 juta barel di tahun 2011. Sedangkan cadangan minyak dunia sebanyak 1,2 triliun barel dan diperkirakan hanya mampu untuk memenuhi kebutuhan selama 30 tahun ke depan (ESDM, 2013).

Oleh karena itu, perlu adanya upaya untuk mengurangi ketergantungan pemakaian bahan bakar fosil dan mengalihkannya ke bahan bakar yang dapat diperbaharui, contohnya penggunaan biofuel. Biofuel dapat dibuat dari berbagai biomassa yang mengandung minyak. Kelapa adalah salah satu biomassa yang potensial untuk dikembangkan menjadi bahan baku biodiesel, karena minyak yang terkandungnya cukup banyak yaitu 30-35% dari berat buah kelapa basah (DwiYuni, 2006). Selain itu, penyebaran buah kelapa di Indonesia yang luas sehingga mudah didapat. Indonesia menghasilkan 3,25 juta ton buah kelapa pada tahun 2009 dan merupakan negara penghasil kelapa terbesar di dunia, yaitu 31,15% terhadap total produksi kelapa dunia (Kementrian Pertanian, 2010).

Hingga saat ini, pengalihan pemakaian bahan bakar berupa biodiesel terkendala oleh mahalnya harga produksi biodiesel dibandingkan petrodiesel. Energi yang dibutuhkan dalam memperoleh nilai bakar petrodiesel sebesar 1 MJ (Mega Joule) adalah 0,2009 MJ, yang mencakup, energi untuk memproduksi crude oil (0,0584 MJ), pengangkutan crude oil (0,0164 MJ), proses pemurnian (0,1198 MJ) dan transportasi pendistribusiannya (0,0063), sementara itu untuk menghasilkan biodiesel dengan nilai bakar sebesar 1 MJ, dibutuhkan energi 0,2318 MJ, yang mencakup pertanian dan transportnya (0,0607

MJ), pemerahan/pemisahan minyak dan transportnya (0,0866 MJ), konversi ke biodiesel (0,0801 MJ), dan distribusi biodiesel (0,0044 MJ) (Sheehan, J. et al, 1994). Terlihat biaya produksi biodiesel masih lebih tinggi 15,4% dibanding biaya produksi petrodiesel.

Biofuel merupakan sumber energi terbarukan yang dihasilkan dari (tanaman) bahan-bahan alami, yang dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak. Biofuel yang paling umum, seperti etanol dari jagung, gandum atau gula bit dan biodiesel dari minyak biji, yang dihasilkan dari tanaman pangan klasik yang membutuhkan kualitas tinggi lahan pertanian untuk pertumbuhan (Demirbas A, 2009 ; Demirbas AH, 2010)

*Hydrocracking* mungkin rute konversi disukai minyak nabati menjadi biofuel menggunakan gas hidrogen untuk selektif menghapus atom oksigen air dan karbon dioksida (Satyarthi, J.K., Srinivas, D., 2011). Reaksi perengkahan dari trigliserida dapat terdiri dari dua reaksi rute utama dalam proses transformasi trigliserida menjadi bahan bakar cair hidrokarbon, yaitu: *hydrocarbonylation* / dekarboksilasi (HDC) dan *hydrodeoxygenation* (HDO). Rute reaksi dapat menyebabkan pembentukan hidrokarbon seperti n-parafin, isoparafin, sikloparafin, aromatik, dan olefin (Kim, SK, dkk, 2013; zhang, H., dkk, 2014; Ishihara, A., dkk, 2014). Oleh karena itu, kontrol dari reaksi dehidrogenasi, *isomeritation*, siklisasi, dan aromatisasi akan sangat penting selama proses *hydrocracking* berlangsung (Kim, S.K., dkk, 2013).

Suhu reaksi dan jenis katalis memiliki pengaruh yang signifikan pada komposisi dan kualitas produk cair. Katalis yang digunakan pada proses *hydrocracking* adalah bifungsional katalis, dimana gabungan antara katalis yang bersifat asam dan katalis logam. Logam transisi yang biasa digunakan sebagai promotor adalah Co, Mo, Ni, Cr, Zr, Pt, dan *support* katalis asam seperti zeolit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , silica alumina dan lain-lain (Pashigreva dkk., 2010; Francesco dkk., 2013; Toshiaki, 2015).



Berbagai macam katalis digunakan pada proses perengkahan karena dengan pemakaian katalis suatu reaksi dapat berjalan dengan waktu yang singkat, nilai konversi yang lebih besar. Katalis yang banyak diterapkan pada reaksi perengkahan adalah katalis heterogen yang mempunyai kelebihan yaitu kemudahan dalam hal pemisahan dan dapat digunakan kembali. Jenis katalis yang sering digunakan untuk proses perengkahan adalah jenis katalis bimetal diantaranya adalah CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Sharma, 2006).

Nikel merupakan katalis yang sangat aktif digunakan untuk reaksi hidrogenasi minyak nabati. Dukungan, HZSM-5, memiliki kemampuan kuat catalytic cracking (French R, Czernik S., 2010). Sun dkk (2016) telah menggunakan katalis Fe/ZSM-5 dengan proses katalitik pirolisis. Katalis Fe/HZSM-5 menunjukkan aktivitas yang baik dalam mengkonversi senyawa oksigenat dan menghasilkan senyawa monosiklik aromatik hidrokarbon (MAH) dengan menggunakan temperatur tinggi. Zeolit HZSM-5 merupakan katalis aktif dan atau support untuk beberapa reaksi: cracking, aromatisasi, isomerisasi hidrokarbon, dan alkilasi, karena aktivitasnya, keasamannya, kemampuan untuk bekerja sebagai saringan molekuler, stabilitas termal tinggi, kapasitas adsorpsi dan kemampuan pertukaran ion (Bellussi dan Possel, 2005).

Berdasarkan penelitian terdahulu, maka kami menggunakan katalis modifikasi Ni-Fe/HZSM-5 dengan harapan dapat meningkatkan aktivasi katalis untuk memperoleh yield yang diinginkan daripada penggunaan *single* logam ataupun HZSM saja.

## **I.2 Perumusan Masalah**

1. Bagaimana proses pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan metode *dry impregnation*.
2. Bagaimana pengaruh % loading Ni-Fe pada HZSM-5 terhadap karakteristik katalis.

3. Bagaimana pengaruh penambahan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dan temperatur reaksi terhadap yield biofuel melalui proses *hydrocracking* berbasis minyak kelapa.

### **I.3 Tujuan Penelitian**

1. Mempelajari pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan *metode dry impregnation*.
2. Mengetahui pengaruh % loading Ni-Fe pada HZSM-5 terhadap karakteristik katalis.
3. Mengetahui pengaruh penambahan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dan temperatur reaksi terhadap yield biofuel melalui proses *hydrocracking* berbasis minyak kelapa.

### **I.4 Manfaat Penelitian**

1. Memberikan informasi bahwa pembuatan biofuel dapat menggunakan bahan baku minyak kelapa.
2. Memberikan informasi proses pembuatan biofuel berbasis minyak kelapa melalui proses *hydrocracking*.
3. Menghasilkan bahan bakar nabati (biofuel) yang ramah lingkungan.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Minyak**

Minyak dan lemak termasuk salah satu anggota dari golongan lipid, yaitu merupakan lipid netral. Lipid itu sendiri dapat diklasifikasikan menjadi empat kelas, yaitu: lipid netral, fosfatida, spingolipid, dan glikolipid. Minyak dan lemak yang telah dipisahkan dari jaringan asalnya mengandung sejumlah kecil komponen selain trigliserida, yaitu:

1. lipid kompleks (lesithin, cephalin, fosfatida, glikolipid)
2. sterol, berada dalam keadaan bebas atau terikat dengan asam lemak
3. asam lemak bebas
4. lilin
5. pigmen yang larut dalam lemak
6. hidrokarbon

Komponen tersebut mempengaruhi warna dan flavor produk, serta berperan dalam proses ketengikan. Fosfolipid dalam minyak yang berasal dari biji-bijian biasanya mengandung sejumlah fosfatida yaitu lesithin dan cephalin. Persenyawaan sterol yang terdapat dalam minyak terdiri dari kolesterol terdapat dalam lemak hewani dan sitosterol terdapat dalam minyak nabati (Ketaren, 1986).

Minyak dan lemak terdiri dari trigliserida campuran, yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Trigliserida dapat berwujud padat atau cair tergantung dari komposisi asam lemak yang menyusunnya. sebagian besar minyak nabati berbentuk cair karena mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh, yaitu asam oleat, linoleat, atau asam linoleat dengan titik cair rendah (Ketaren, 1986).

Komponen asam lemak yang biasanya terdapat dalam minyak dan lemak dapat dilihat pada **Tabel II.1**. Minyak dan lemak yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat

fisika-kimia berbeda satu sama lain, karena perbedaan jumlah dan jenis ester yang terkandung di dalamnya.

**Tabel II.1** Asam Lemak yang Terdapat dalam Minyak dan Lemak

Jenis Asam	Rumus Molekul	Sumber	Titik cair (°C)
Asam Lemak Jenuh			
Asetat	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Minyak pohon spindle	16,6
n-butirat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	susu sapi, mentega	-7,6
Isovalerat	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	Minyak ikan lumba-lumba	-37,6
n-kaproat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Minyak kelapa, kelapa sawit	-1,5
n-kaprilat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Mentega, Minyak kelapa	1,6
Kaprat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Susu sapi, Minyak kelapa	31,5
Laurat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Minyak kelapa, susu, inti sawit	44
Miristat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Minyak pala, babi, susu ternak	58
Palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Minyak nabati, hewani	64
Stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Minyak nabati, hewani	69,4
Arachidat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Minyak kacang	76,3
Behenat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Mentega	80,7
Lignoserat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Minyak kacang, kacang tanah	81
Asam Lemak tidak jenuh (satu ikatan rangkap)			
Oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	sebagian besar minyak	14
Erukat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	Minyak hati ikan hiu, rape seed	31-32

Hypogeat		Minyak kacang, jagung	33
Asam Lemak tidak jenuh (dua ikatan rangkap atau lebih)			
Linoleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Minyak biji kapas, biji lin, biji <i>poppy</i>	11
Clupanodonat	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Minyak ikan paus, hati ikan hiu	< -78

*Sumber: Krischenbauer, 1960*

Asam lemak adalah asam alkanoat atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari enam). Asam lemak dibedakan menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak jenuh hanya memiliki ikatan tunggal diantara atom karbon penyusunnya, sedangkan asam lemak tak jenuh memiliki paling sedikit satu ikatan rangkap diantara atom karbon penyusunnya (Wijanarko, Anondho, 2006).

Sifat dari asam lemak dicerminkan oleh rantai hidrokarbonnya. Secara alamiah asam lemak jenuh yang mengandung atom karbon C1-C8 berwujud cair, sedangkan >C8 berwujud padat. Makin banyak jumlah ikatan rangkap pada suatu rantai karbon, maka titik cairnya semakin rendah (Ketaren, 1986).

Dengan struktur yang dapat dianalogiskan dengan hidrokarbon pada umumnya, asam lemak yang tergabung dan membentuk trigliserida pada minyak nabati dapat dijadikan sebagai bahan dasar biofuel melalui reaksi *hydrocracking*, yaitu suatu mekanisme gabungan atau kombinasi antara perekaan dengan katalis dan hidrogenasi untuk menghasilkan senyawa jenuh yang dilakukan pada tekanan tinggi (Hubber, 2007).

## II.2 Minyak Nabati

Minyak nabati pada umumnya merupakan sumber asam lemak tidak jenuh beberapa diantaranya merupakan asam lemak esensial, misalnya asam oleat, linoleat dan asam arachidonat. Klasifikasi minyak nabati berdasarkan sifat fisiknya (sifat

mongering dan sifat cair) dapat dilihat pada **Tabel II.2** sebagai berikut:

**Tabel II.2** Klasifikasi Minyak Nabati

Kelompok Minyak	Jenis lemak / minyak
1. Lemak ( berwujud padat )	Lemak biji coklat, inti sawit, tengkawang, <i>mutmeg butter, shea butter</i>
2. Minyak ( berwujud cair )	
o Tidak mengering ( <i>non drying oil</i> )	Minyak zaitun, kelapa, inti zaitun, kacang tanah, almond, inti alpukat, inti pulm, jarak <i>rape</i> dan <i>mustard</i> .
o Setengah mengering ( <i>semi drying oil</i> )	Minyak dari biji kapas, kapok, jagung, gandum, biji bunga matahari, <i>croton</i> dan <i>urgen</i> .
o Mengering ( <i>drying oil</i> )	Minyak kacang kedelai, <i>safflower, argemone, walnut, hemp</i> , biji <i>poppy</i> dan biji karet

*Sumber: Hilditch, T.P., 1945*

Jenis minyak mengering (*drying oil*) adalah minyak yang mempunyai sifat mongering jika terkena oksidasi dan akan berubah menjadi lapisan tebal, bersifat kental dan membentuk sejenis selaput jika dibiarkan di udara terbuka. Sedangkan *semi drying oil* ialah berupa minyak yang mempunyai daya mongering lebih lambat (Ketaren, 1986).

Komponen utama minyak nabati adalah triasilgliserol (TGA), ester dari asam lemak dan gliserol. TGA juga dikenal sebagai trigliserida yang terdiri dari komposisi asam lemak yang berbeda yang mempengaruhi sifat fisik dan kimia minyak nabati. Ada dua jenis asam lemak yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak jenuh mengandung ikatan tunggal karbon sedangkan asam lemak tak jenuh mencakup satu atau lebih ikatan rangkap karbon. Asam lemak yang sering ditemukan didalam bahan baku minyak nabati adalah asam palmitat (16:0),

asam stearat (18:0), asam oleat (18:1), asam linoleat (18:2), dan asam linolenat (18:3). Asam lemak lain yang juga ada di beberapa minyak tumbuhan (Tabel 2.1) meliputi asam miristat (14:0), asam palmitoleat (16:1), asam arakidat (20:0), dan asam erukosa (22:1). Selain adanya asam lemak, komponen tambahan, seperti fosfolipid, karoten, tocopherol, senyawa sulfur, dan air juga ada pada minyak nabati (Marchetti, 2012; Ong dkk, 2013).

### II.3 Minyak Kelapa

Buah kelapa terdiri dari sabut (*ekskarp* dan *mesokrap*), tempurung (*endokrap*), daging buah (*endosperm*), dan air buah. Tebal sabut kelapa  $\pm 5$  cm dan tebal daging buah  $\pm 1$  cm atau lebih. Komposisi buah kelapa dapat dilihat pada tabel berikut:

**Tabel II.3** Komposisi Buah Kelapa

<b>Bagian Buah Kelapa</b>	<b>Komposisi (%)</b>
sabut ( <i>ekskarp</i> dan <i>mesokrap</i> )	35
tempurung ( <i>endokrap</i> )	12
daging buah ( <i>endosperm</i> )	28
air buah	25

*Sumber: Aten, dkk., 1958*

Daging buah kelapa dapat diolah menjadi santan atau dijadikan minyak. Komposisi kimia daging buah kelapa ditentukan oleh umur buah, yang dapat dilihat pada tabel berikut:

**Tabel II.4** Komposisi Kimia Daging Buah Kelapa pada Tingkat Kematangan

<b>Komponen (dalam 100 g)</b>	<b>Buah Muda</b>	<b>Buah Setengah Tua</b>	<b>Buah Tua</b>
Kalori	68 kal	180 kal	359 kal
Protein	1 g	4 g	3,4 g
Lemak	0,9 g	13 g	34,7 g
Karbohidrat	14 g	10 g	14 g
Kalsium	17 mg	8 mg	21 mg
Fosfor	30 mg	35 mg	21 mg
Besi	1 mg	1,3 mg	2 mg
Aktivitas vit.A	-	10 lu	-
Thiamin	-	0,5 mg	0,1 mg
Asam askorbat	4 mg	4 mg	2 mg
Air	83,3 g	70 g	46,9 g
Bagian yang dapat dimakan	53 g	53 g	53 g

*Sumber: Thieme, J.G., 1968*

Minyak kelapa berdasarkan kandungan asam lemak digolongkan ke dalam minyak asam laurat karena kandungan asam lauratnya paling besar dibandingkan dengan yang lainnya. Berdasarkan tingkat ketidak jenuhannya yang dinyatakan dengan bilangan Iod (*iodine value*), maka minyak kelapa digolongkan ke dalam golongan *non drying oils* karena memiliki bilangan iod berkisar 7,5-10,5. Komposisi asam lemak minyak kelapa dapat dilihat pada tabel berikut:



**Tabel II.5** Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa

Asam Lemak	Rumus Molekul	Jumlah (%)
Asam Lemak Jenuh		
Asam kaproat	$C_5H_{11}COOH$	0-0,8
Asam kaprilat	$C_7H_{17}COOH$	5,5-9,5
Asam kaprat	$C_9H_{19}COOH$	4,5-9,5
Asam laurat	$C_{11}H_{23}COOH$	44-52
Asam miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	13-19
Asam palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	7,5-10,5
Asam stearate	$C_{17}H_{35}COOH$	1-3
Asam arachidat	$C_{19}H_{39}COOH$	0-0,4
Asam Lemak Tidak Jenuh		
Asam palmitoleat	$C_{15}H_{29}COOH$	0-1,3
Asam oleat	$C_{17}H_{33}COOH$	5-8
Asam linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	1,5-2,5

*Sumber: Thieme, J.G., 1968*

Dari **Tabel II.5** dapat terlihat bahwa asam lemak jenuh minyak kelapa  $\pm$  90%. Minyak kelapa mengandung 84% trigliserida dengan tiga molekul asam jenuh, 12% trigliserida dengan dua asam lemak jenuh, dan 4% trigliserida dengan satu asam lemak jenuh (Ketaren, 1986).

Warna coklat pada minyak mengandung protein dan karbohidrat bukan dari zat warna alamiah, tetapi oleh reaksi *browning* yang merupakan hasil reaksi dari senyawa karbonil (berasal dari pemecahan peroksida) dengan asam amino dari protein dan terjadi terutama pada suhu tinggi, atau berasal dari pengotor zat lainnya (fosfatida, gum, tokoferol, dll). Zat warna alamiah yang terdapat pada minyak kelapa adalah karotene yang merupakan hidrokarbon tidak jenuh dan tidak stabil pada suhu tinggi. Pada pengolahan minyak menggunakan uap panas, maka warna kuning tersebut akan mengalami degradasi (Ketaren, 1986)

## **II.4 Bahan Bakar Minyak**

Minyak bumi memiliki komponen utama yakni hidrokarbon dengan berbagai tipe seperti *normal paraffin*, *isoparaffin*, *naphthene*, *aromatic*, *multi ring naphthen* dan *multi ring aromatic* (Ward, 1993). Paraffin yang memiliki rumus umum  $C_nH_{2n+2}$  terdiri dari rantai lurus (normal) dan cabang (iso). Senyawa aromatik memiliki jumlah atom C berjumlah 5-6  $C_nH_{2n-6}$  dan naftha  $C_nH_{2n}$ . Produk bahan bakar juga dapat didefinisikan berdasarkan rantai hidrokarbon (HC) atau jumlah atom karbon (C), seperti: Lights (C1-C4), Naptha (C5-C9), Kerosin (C10-C14), *Gasoil* (C15-C23), Heavy residu (>C24), (Hsu dkk, 2006; Barron dkk, 2011).

Selain komponen utama, juga terdapat beberapa senyawa hetero atom hidrokarbon yang terdapat pada komponen minyak bumi dan menghasilkan polusi udara serta sebagai racun pada katalis diantaranya adalah sulfur (Hensen dkk, 2008). Kandungan sulfur sebagai polutan pada bahan bakar yaitu: metil propil sulfide dan 3-metil tiasiklo heksana, merkaptan, sulfida, disulfida, siklo-pentana-tial, siklo-heksana-tial, tiasiklo-heksana, tiofena, benzo-tiofena, benzo-tiofena, dan di-benzo-tiofena (Hsu dkk, 2006; Nasution dkk, 2010).

Analisis elementer minyak bumi pada **Tabel II.6** menunjukkan senyawa yang mengandung senyawa hidrokarbon dan non-hidrokarbon seperti sulfur, nitrogen, oksigen, dan lainnya.

**Tabel II.6** Analisis Elementer Minyak Bumi

Jenis Atom	Kadar Atom % berat
Karbon	84,9-87,8
Hidrogen	11,0-14,0
Sulfur	0,06-8,00
Nitrogen	0-2,0
Oksigen	0-0,5
Logam (Fe, V, Ni)	0-0,03

Sumber : Nasution, 2010

#### II.4.1 Bensin (*Gasoline*)

Bensin adalah campuran kompleks dari senyawa hidrokarbon dengan kisaran titik didih 40 – 180°C (Hardjono, 2000). Tiga jenis bensin yang diproduksi Indonesia adalah Premium-88, Pertamax-91, dan Pertamax Plus-95. Spesifikasi Bensin dijelaskan pada **Tabel II.7** sesuai dengan SK Dirjen Migas No.3674K/24/DJM/2006.

**Tabel II.7** Standar dan Mutu (Spesifikasi) Bahan Bakar Minyak  
Jenis Bensin 88

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode uji	
			Min.	Maks.	ASTM	Lain-lain
1	Bilangan oktana angka oktana riset	RON	88	-	D 2699	
2	Stabilitas oksidasi	Menit	360	-	D 525	
3	Kandungan sulfur	% m/m	-	0,015	D 2622 atau D 4294 atau D 7039	
4	Kandungan timbal (Pb)	g/l		0,013	D 3237	
5	Kandungan logam (mangan, besi)	mg/l	Tidak terlacak		D 3831 atau D 5185	UOP 391
6	Kandungan oksigen	% m/m	-		2, D 4815 atau D 6839 atau D 7599	
7	Kandungan olefin	% v/v	Dilaporkan		D 1319 atau D 6839 atau D 6730	
8	Kandungan	% v/v			D 1319 atau D	

	an aromatik			6839 atau D 6730	
9	Kandung an benzena	% v/v		D 5580 atau D 6839 atau D 6730 atau D 3606	
10	Distilasi: 10% vol.peng uapan 50% vol.peng uapan 90% vol.peng uapan Titik didih akhir residu	°C °C °C °C % vol	- 75 - - -	74 125 180 215 2	D 86
11	sedimen	mg/l	-	1	D 5452
12	Unwash ed gum	mg/10 0 ml	-	70	D 381
13	Washed gum	mg/10 0 ml	-	5	D 381
14	Tekanan uap	kPa	45	69	D 5191 atau D 323
15	Berat jenis (suhu 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	715	770	D 4052 atau D 1298
16	Korosi bilah tembaga	Menit	Kelas 1	D 130	

17	Sulfur mercaptan	% massa	-	0,002	D 3227	
18	Penampilan visual	Jernih, terang				
19	Bau	Dapat dipasarkan				
20	Warna	Kuning				
21	Kandungan pewarna	g/100 l	-	0,13		

Sumber: SK Dirjen Migas No.3674K/24/DJM/2006.

Bilangan oktan merupakan bilangan perbandingan antara nilai ketukan bensin terhadap nilai ketukan dari campuran hidrokarbon standar yaitu: n-heptana dan isooktan atau 2,2,4-trimetilpentana. Semakin besar nilai oktan maka semakin baik untuk kinerja mesin, nilai oktan ini akan berpengaruh terhadap kinerja mesin bensin.

#### II.4.2 Minyak Tanah (Kerosin)

Kerosin adalah fraksi minyak tanah dengan titik didih 150-300°C. Kegunaan dari kerosin adalah sebagai bahan bakar lampu penerangan dan bahan bakar kompor bagi rumah tangga. Fraksi minyak ini juga memiliki titik asap yang mewakili kualitasnya. Semakin tinggi titik asapnya maka kualitas dari fraksi ini semakin baik. Spesifikasi sifat kerosin berdasarkan keputusan SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990 menetapkan batas minimum *flash point* 100°F dan *smoke point* 16 mm dengan *specific gravity* pada 60/60°F maksimum 0,835 (Hardjono, 2000).

**Tabel II.8** Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah I

No	Karakteristik	Satuan	Batasan MFO-1		Batasan MFO-2		Metode uji
			Min.	Maks.	Min	Maks	ASTM
1	Densitas (suhu 15°C)	kg/m <sup>3</sup>	-	991	-	1	Densitas (suhu 15°C)
2	Viskositas kinematik (suhu 50°C)	mm <sup>2</sup> /s	-	180	-	2	Viskositas kinematik (suhu 50°C)
3	Kandungan sulfur	% m/m	-	4.5	-	3	Kandungan sulfur
4	Titik tuang	°C	-	30	-	4	Titik tuang
5	Titik nyala	°C	-	-	-	5	Titik nyala
6	Residu karbon	% m/m	60	16	60	6	Residu karbon
7	Kandungan abu	% m/m	-	0.1	-	7	Kandungan abu
8	Sedimen total	% m/m	-	0.1	-	8	Sedimen total
9	Kandungan air	% v/v	-	1	-	9	Kandungan air
10	vanadium	mg/kg	-	200	-	10	vanadium
11	Aluminium + silikon	mg/m <sup>3</sup>	-	80	-	11	Aluminium + silikon

Sumber: SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990

**Tabel II.9** Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah II  
Sumber: SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990

No	Karakteristik	Satuan	Batasan IFO-1		Batasan IFO-2		Metode uji
			Min.	Maks.	Min	Maks	ASTM
1	Nilai kalori	MJ/kg	41.87	-	41.87		D 240
2	Densitas (suhu 15°C)	kg/m <sup>3</sup>	-	991	-	991	D 1298
3	Viskositas kinematik (suhu 40°C)	mm <sup>2</sup> /s	-	180	-	380	D 445
4	Kandungan sulfur	% m/m	-	3.5	-	4	D 1552 atau D 2622
5	Titik tuang	°C	-	30	-	40	D 97
6	Titik nyala	°C	60	-	60	-	D 93
7	Residu karbon	% m/m	-	16		20	D 189
8	Kandungan abu	% m/m	-	0.1	-	0.15	D 482
9	Sedimen total	% m/m	-	0.1	-	0.15	D 473
10	Kandungan air	% v/v	-	0.75	-	0.1	D 95
11	vanadium	mg/kg	-	200	-	1	AAS
12	Aluminium + silikon	mg/kg	-	80	-	-	D 5184

### II.4.3 Bahan Bakar Diesel

Bahan bakar diesel merupakan fraksi minyak bumi yang memiliki titik didih sekitar 175-370°C. Kualitas dari bahan bakar diesel dinyatakan dengan angka setana (*cetane number*) yang dapat diperoleh dari perbandingan antara keterlambatan menyala bahan bakar pembanding (*reference fuels*) dimana menggunakan senyawa setana atau n-heksadekan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) sebagai bahan bakar pembanding (Hardjono, 2000).

Dua jenis minyak solar yang dimiliki Indonesia yaitu minyak solar-48 dan minyak solar-51 yang mana pada **Tabel II.10** ditampilkan spesifikasinya yang ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.2674 K/24/DJM/2006.

**Tabel II.10** Karakteristik Solar Indonesia

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode uji	
			Min.	Maks.	ASTM	Lain-lain
1	Bilangan cetana		48	-	D 614	
2	Berat jenis (suhu 15°C)	kg/m <sup>3</sup>	815	860	D 1298 atau D 4052	
3	Viskositas (suhu 40°C)	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	D 445	
4	Kandungan sulfur (Pb)	% m/m		0,35 0,3 0,25 0,05 0,005	D 2622 atau D 5453 atau D 4294 atau D 7039	
5	Distilasi: 90% vol.penguapan	°C	-	370	D 86	UOP 391



6	Titik nyala	°C	52	-	D 93	
7	Titik tuang	°C	-	18	D 97	
8	Residu karbon	% m/m	-	0,1	D 4530 atau D 189	
9	Kandungan air	mm/kg	-	50	D 6304	
10	<i>Biological growth</i>	kg/m <sup>3</sup>	Nihil			
11	Kandungan FAME	% v/v	-	-		
12	Kandungan metanol	% v/v	Tak terdeteksi	D 4815	D 4815	
13	Korosi bilah tembaga	menit	-	Kelas 1	D 130	
14	Kandungan abu	% m/m	-	0,01	D 482	
15	Kandungan sedimen	% m/m	-	0,01	D 473	
16	Bilangan asam kuat	mg KOH/g	-	0	D 664	
17	Bilangan asam total	mg KOH/g	-	0,6	D 664	
18	Penampilan visual	Jernih, terang				
19	Warna	No. ASTM		3	D 1500	
20	Lubricity	micron	-	460	D 6079	

Sumber: SK Dirjen Migas No.2674 K/24/DJM/2006

## II.5 Perengkahan (*cracking*) Minyak Nabati

Perengkahan (*cracking*) adalah suatu proses pemutusan senyawa hidrokarbon rantai panjang menjadi senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. Proses perengkahan bertujuan untuk mendapatkan senyawa yang lebih berguna. Proses perengkahan menghasilkan senyawa seperti metan, etan, propan, butan, *gasoline*, *kerosene* serta diesel. Bahan baku yang biasa digunakan dalam proses perengkahan adalah minyak bumi atau residu (Clark, 2003).

Cleveland dan Szostak (2011) mengatakan bahwa proses perengkahan dibagi menjadi tiga bagian, yaitu *thermal cracking*, *catalytic cracking*, dan *hydrocracking* seperti terlihat pada **Tabel II.11**

**Tabel II.11** Perbandingan Proses Perengkahan

Proses Perengkahan	Kondisi Operasi	Katalis
<i>Thermal Cracking</i>	T= 800°C ; P= 700 kPa	Tanpa katalis
<i>Catalytic Cracking</i>	T= 450°-510°C ; P= 70-138 kPa	umumnya zeolit
<i>Hydrocracking</i>	T= 400°-815°C ; P= 6895-13790 kPa	Zeolit dan hidrogen

*Sumber: Cleveland dan Szostak, 2014*

### II.5.1 Perengkahan Termal (*Thermal Cracking*)

Proses perengkahan termal (*thermal cracking*) adalah suatu proses pemecahan rantai *hydrocarbon* dari senyawa rantai panjang menjadi *hydrocarbon* dengan rantai lebih pendek melalui bantuan panas. Panas yang digunakan dalam proses ini menggunakan *steam cracking* yaitu uap yang memiliki suhu tinggi. Kelemahan pada proses ini yaitu rekasi berjalan lambat dan rantai karbon bahan baku akan terengkah secara acak, sehingga selektivitasnya tidak dapat dikontrol, dan konversinya sangat rendah. Kondisi operasi pada *thermal cracking* yaitu pada suhu 800°C dan tekanan 700 kPa. Proses perengkahan termal

bertujuan untuk mendapatkan fraksi minyak dengan *boiling range* yang lebih rendah dari feed (umpan).

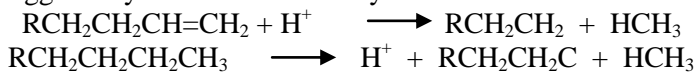
### II.5.2 Perengkahan Katalitik (*Catalytic Cracking*)

Proses perengkahan ini adalah proses perengkahan yang menggunakan katalis dan membutuhkan panas dalam jumlah lebih sedikit dibanding perengkahan termal. Proses ini menghasilkan produk dengan kualitas yang lebih baik, tergantung pada jenis katalis yang digunakan. Dalam sejarah katalis, sintesa ZSM-5 oleh Mobil Oil menjadi terobosan yang penting karena katalis ini mempunyai keasaman dan selektivitas bentuk yang kuat. Suhu yang digunakan pada metode ini antara 450 – 510°C dan tekanan 70 – 138 kPa.

### II.5.3 Perengkahan Hidro (*Hydrocracking*)

Merupakan kombinasi dari perengkahan katalitik dan hidrogenasi. H<sub>2</sub> akan meminimalkan terbentuknya kokas (*coke*), sehingga umur katalis lebih panjang. *Hydrocracking* merupakan kombinasi antara *cracking* dan hidrogenasi untuk menghasilkan senyawa yang jenuh. Reaksi tersebut dilakukan pada tekanan tinggi dan suhu yang lebih rendah daripada *thermal cracking*. Keuntungan lain dari *hydrocracking* ini adalah bahwa reaksi berlangsung bertahap, mulai dari hidrogenasi hingga dilanjutkan proses *cracking*.

*Cracking* merupakan reaksi pemutusan ikatan tunggal antar C-C yang melibatkan katalis. Katalis yang digunakan biasanya berupa padatan asam semisal zeolit atau silika alumina. Reaksi ini terjadi melalui mekanisme perengkahan ion karbonium. Mula-mula katalis yang bersifat asam menambahkan proton ke molekul olefin atau menarik ion hidrida dari alkana sehingga menyebabkan terbentuknya ion karbonium:



Secara umum, reaksi perengkahan menggunakan katalis padatan asam ini melibatkan satu tahapan reaksi, yaitu:

1. Reaksi Inisiasi

Reaksi dimana satu buah molekul terpecah menjadi dua radikal bebas.

2. Abstraksi Hidrogen

Reaksi dimana radikal bebas tersebut melepaskan atom hidrogen dari molekul yang lain, sehingga menjadi netral sedangkan molekul lainnya menjadi radikal bebas.

3. Dekomposisi Radikal

Reaksi dimana radikal bebas terpecah menjadi dua molekul, yaitu alkena dan radikal bebas yang lebih kecil.

4. Adisi Radikal

Reaksi kebalikan dari abstraksi hidrogen, dimana radikal bebas bereaksi dengan alkena untuk membentuk radikal bebas yang lebih besar. Berkat reaksi ini, memungkinkan terjadinya reaksi siklisasi.

5. Reaksi Terminasi

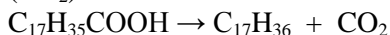
Reaksi ini merupakan reaksi penutup dari rangkaian reaksi cracking, karena pada reaksi ini radikal-radikal bebas akan saling bereaksi sehingga menghasilkan produk yang tidak radikal.

Hidrogenasi adalah reaksi adisi hidrogen ( $H_2$ ) pada gugus etilenik atau ikatan rangkap. Reaksi hidrogenasi ini dilakukan dengan menggunakan gas hidrogen dan penambahan serbuk nikel sebagai katalis. Kegunaan reaksi hidrogenasi adalah untuk menjenuhkan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal pada rantai karbonnya. Laju hidrogenasi tergantung pada temperatur, jenis bahan yang dihidrogenasi, aktivitas katalis, konsentrasi katalis, dan laju alir gas hidrogen di permukaan katalis. Agar hidrogenasi dapat berlangsung, gas hidrogen, bahan yang akan dihidrogenasi, dan katalis padat harus ada pada temperatur yang sesuai. Reaksi hidrogenasi pada umumnya menggunakan logam-logam transisi sebagai katalis. Pemilihan logam sebagai katalis disesuaikan pada senyawa yang akan direduksi dan kondisi reaksi hidrogenasinya. Aktivitas dan selektivitas logam sebagai katalis sangat berhubungan dengan struktur dan komposisi logamnya.

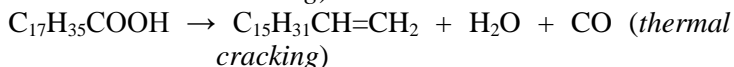
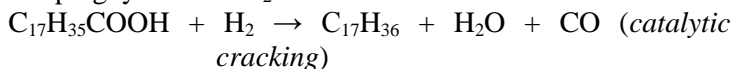
Dalam proses pembuatan hidrokarbon dari minyak nabati, kondisi proses memainkan peran penting. Suhu mempunyai pengaruh yang cukup besar pada perengkahan minyak nabati, bahkan mempengaruhi konversi dan *yield* produk. Hal ini telah diteliti oleh beberapa peneliti sebelumnya. Pada proses *hydrocracking*, selektivitas gasolin tetap konstan dengan naiknya suhu. Penambahan H<sub>2</sub> dengan konsentrasi rendah selama perengkahan tidak berpengaruh signifikan terhadap selektivitas produk, karena produksi bensin lebih dipengaruhi oleh karakteristik katalis.

*Hydrocracking* minyak nabati memungkinkan transformasi dari trigliserida menjadi hidrokarbon. Selama reaksi hidrogenasi, molekul trigliserida dari minyak nabati kemudian dikonversi menjadi molekul-molekul yang lebih kecil seperti digliserida, monogliserida, asam karboksilat, dan senyawa yang mengandung oksigen. Produk tersebut kemudian ditransformasi menjadi hidrokarbon dengan tiga reaksi yang berbeda, yaitu dekarboksilasi, dekarbonilasi, dan hidrideoksigenasi. Tiga reaksi yang paling penting berlangsung selama *hydrocracking* minyak nabati, yaitu:

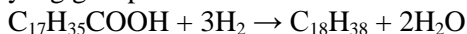
1. Reaksi dekarboksilasi, reaksi yang mengarah ke penghapusan kelompok karboksilat dan menghasilkan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>).



2. Reaksi dekarbonilasi, reaksi yang menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil. Produk sampingnya adalah H<sub>2</sub>O dan CO.



3. Reaksi hidrideoksigenasi (reduksi), reaksi yang menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan air.



## **II.6 Katalis dan Material Pendukung**

Katalis adalah suatu senyawa kimia yang menyebabkan reaksi menjadi lebih cepat untuk mencapai kesetimbangan tanpa mengalami perubahan kimiawi diakhir reaksi. Katalis tidak mengubah nilai kesetimbangan dan berperan dalam menurunkan energi aktivasi. Dalam penurunan energi aktivasi ini, maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga terjadinya reaksi berjalan cepat (Gates, 1992). Katalis pada umumnya mempunyai sifat-sifat sebagai berikut: aktivitas, selektivitas, umur, regenerasi dan kekuatan mekanik. Secara umum katalis mempunyai 2 fungsi yaitu mempercepat reaksi menuju kesetimbangan atau fungsi aktivitas dan meningkatkan hasil reaksi yang dikehendaki atau fungsi selektivitas (Nasikin dan Susanto, 2010).

### **II.6.1 Penggolongan Katalis**

Penggolongan katalis secara umum dibagi menjadi dua yaitu:

1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fasa yang sama dengan reaktannya. Kekurangan katalis ini adalah pemisahan yang sulit dari media reaksi.

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya. Persyaratan dari suatu katalis heterogen adalah bahwa pereaksi gas diadsorpsi oleh katalis. Pada umumnya katalis heterogen berbentuk padatan dan memiliki permukaan metal aktif. Pada katalis heterogen terdapat beberapa komponen penyusun. Komponen tersebut dibagi menjadi 3 yaitu senyawa aktif, penyangga dan promotor.

- a. Senyawa aktif

Senyawa aktif adalah senyawa yang mengatur terjadinya reaksi kimia pada katalis, sehingga dapat

merubah reaktan menjadi produk. Beberapa contoh senyawa yang dapat berfungsi sebagai senyawa aktif yaitu logam dalam bentuk murninya atau dalam bentuk oksidanya, seperti Ni (nikel), Pt (platina) dll.

b. Penyangga

Penyangga atau support merupakan komponen terbesar pada katalis yang mempunyai fungsi sebagai tempat untuk mendistribusikan senyawa aktif ke pori-pori bahan penyangga secara merata sehingga terjadi dispersi senyawa aktif yang merata (Nurjanah dkk, 2010). Bahan penyangga mempunyai sifat inert sehingga tidak mempengaruhi reaksi yang terjadi pada katalis dan tahan terhadap panas pada proses kimia di industri.

c. Promotor

Promotor merupakan bahan yang digunakan sebagai aditif untuk meningkatkan aktivitas katalis dengan menjaga dispersi fasa aktif dan meningkatkan stabilitas termal dari pendukung serta mampu meningkatkan selektivitas.

## **II.6.2 Pemilihan Katalis**

Pemilihan katalis untuk proses dapat didasarkan pada beberapa hal berikut:

- Aktifitas, selektifitas, stabilitas, kekuatan mekanik dari katalis
- Kondisi proses
- Mudah diregenerasi
- Komposisi feed
- Penggunaan promotor

## **II.6.3 Pembuatan Katalis**

Tujuan utama dari suatu metode preparasi adalah untuk mendistribusikan fasa aktif (metal) dengan cara yang paling efisien (misalnya dalam bentuk terdispersi, yaitu untuk memperoleh luas permukaan spesifik yang besar dan juga

aktivitas maksimum persatuan berat dari senyawa aktif) pada permukaan padatan penyangga (Figueras, 1988).

Pembuatan katalis pada umumnya menggunakan metode impregnasi dan metode presipitasi (Moulijn, 1993).

1. Proses pembuatan katalis dengan metode impregnasi.

Salah satu metode dalam preparasi katalis adalah impregnasi. Impregnasi adalah preparasi katalis dengan mengadsorpsi garam precursor yang mengandung akti logam didalam larutan kepada padatan pengemban. Banyak katalis yang disintesis dengan metode ini. Metode ini merupakan teknik preparasi katalis yang paling sering digunakan daripada metode lainnya. Salah satu yang mendasari pemilihan metode impregnasi adalah bahwa didalam pengemban tidak terdapat anion atau kation yang dapat dipertukarkan. Metode tersebut bergantung pada kation logam yang ingin diimbangkan. Untuk ion kompleks yang sukar mengalami pertukaran kation, maka metode yang tepat adalah impregnasi. Setelah diimpregnasi, langkah selanjutnya adalah pengeringan dan pemanasan pada suhu tinggi (kalsinasi), sehingga terjadi dekomposisi precursor menjadi spesi aktif. Menurut teknik pembuatannya, preparasi katalis dengan metode impregnasi dibagi menjadi dua metode impregnasi, yaitu:

- a. Impregnasi basah (*wet impregnation*), pada impregnasi basah, penambahan jumlah larutan precursor fasa aktif lebih besar dari 1.5 kali volume pori penyangga. Metode ini dapat menghasilkan deposisi precursor fasa aktif yang lebih banyak pada bagian luar penyangga setelah dilakukan proses pengeringan dan juga menghasilkan distribusi fasa aktif pada bagian luar penyangga. Distribusi ini bermanfaat untuk mengurangi penetrasi reaktan



kedalam katalis, sehingga dapat meningkatkan aktivasi katalis.

- b. Impregnasi kering (*dry impregnation*), pada impregnasi kering penambahan jumlah larutan precursor fasa aktif kurang dari 1.2 volume pori penyangga. *Incipient wetness impregnation*. Pada metode ini, jumlah larutan precursor aktif (impregnan) yang ditambahkan sama dengan jumlah volume penyangga. Keuntungan dari metode ini adalah akurat dalam mengontrol komponen aktif yang akan digabungkan dalam katalis, kelemahannya sulit melakukan pembuatan dengan % berat komponen aktif yang besar.
2. Proses pembuatan katalis dengan metode presipitasi.  
Secara umum prosedur presipitasi adalah mengontakkan larutan garam logam dengan larutan alkali, ammonium hidroksida atau logam karbonat. Dasar pemilihan senyawa yang akan digunakan dalam metode presipitasi berdasarkan pada kemudahan perolehannya dan sifat kelarutannya dalam air (Moulijn, 1993)

## **II.7 Zeolit**

Zeolit baru dikenal sebagai bahan tambang setelah ditemukan pada tahun 1756 oleh B.A.F.Cronsted seorang ahli mineral dari Swedia. Para ahli mineralogi memperkirakan bahwa zeolit berasal dari muntahan gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, sedimen, batuan metamorfosa, selanjutnya melalui pelapukan karena pengaruh panas dan dingin yang terjadi dalam lubang-batuan lava basal (*traps rock*) dan butiran halus dari batuan sedimen piroklastik (*tuff*). Umumnya komposisi zeolit alam mengandung klinoptilolit, mordenit, chabazit, dan erionit. Kristalnya terbentuk dari proses hidrotermal yang melibatkan reaksi antara larutan garam atau dengan aliran lava (Pramesti, 2012).

Zeolit Indonesia umumnya mengandung jenis mordenit dan klinoptilolit serta kadang-kadang gabungan jenis keduanya. Menurut hasil penelitian zeolit alam Indonesia banyak campuran atau pengotor, sehingga diperlukan pengolahan untuk menghilangkannya atau memisahkan pengotor tersebut (Las.T, 1991). Zeolit merupakan kristal mikropori alumina silika, yang terdiri dari  $\text{TO}_4$  tetrahedral ( $\text{T}=\text{Si},\text{Al}$ ) dengan atom O sharing yang membentuk tetrahedral. Karena adanya *sharing* atom O tadi maka kerangka 3 dimensi zeolit sedikit terbuka sehingga membentuk pori ataupun rongga. Zeolit tersusun atas substitusi parsial  $\text{Si}^{4+}$  dengan  $\text{Al}^{3+}$ , dimana atom silikon digantikan dengan atom alumunium, yang hanya terkoordinasi dengan 3 atom oksigen. Atom alumunium ini hanya memiliki muatan 4+. Keberadaan atom alumunium ini secara keseluruhan akan menyebabkan zeolit memiliki muatan negatif. Muatan negatif inilah yang menyebabkan zeolit mampu mengikat kation. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekul, penukar ion, filter dan katalis. Secara empiris mempunyai rumus sebagai berikut  $\text{M}_x/\text{n}[\{\text{AlO}_2\}_x\{\text{SiO}_2\}_y.\text{zH}_2\text{O}$  dimana,  $\text{M}_x/\text{n}$ : kation golongan IA dan IIA dalam sistem periodik, n: valensi logam alkali, x: bilangan tertentu alumina dari 2-10, y: bilangan tertentu silika dari 2-7, z: jumlah molekul air (Pramesti,2012).

Berdasarkan proses pembentukannya, zeolit dapat dibagi menjadi dua jenis yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis.

a. Zeolit Alam

Zeolit alam adalah zeolit yang terbentuk melalui proses alam yaitu proses hidrotermal pada batuan beku basa. Kebanyakan zeolit alam memiliki perbandingan Si/Al yang rendah.

b. Zeolit Sintesis

Zeolit sintesis biasanya dibuat untuk mendapatkan zeolit dengan kemurnian yang lebih baik dengan mengatur perbandingan Si/Al yang diinginkan. Zeolit sintesis diklasifikasikan menurut jumlah Si atau Al yang terkandung didalamnya yaitu:

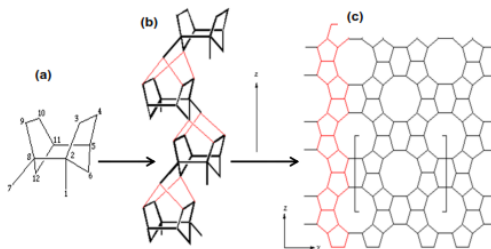
- (i) Zeolit Kadar Si rendah atau Kadar Al tinggi  
Milton dan Breck dari Union Carbide melaporkan pengamatan dari zeolit A dan X pada tahun 1959. Zeolit ini mempunyai pori, komposisi, dan saluran rongga optimum dan sangat baik sebagai agen penukar ion.
- (ii) Zeolit Kadar Si sedang  
Breck melaporkan sintesis zeolit Y pada tahun 1964, dimana perbandingan Si/Al 1,5-3,8 dan memiliki kerangka yang hampir sama dengan zeolit X dan mineral faujasit. Dengan menurunkan kandungan Al akan menyebabkan stabilitas pada asam dan panas sehingga zeolit Y dapat dikembangkan untuk transformasi hidrokarbon.
- (iii) Zeolit Kadar Si tinggi  
Zeolit dengan perbandingan Si/Al mencapai 10-100 (atau lebih) telah dilaporkan oleh Mobil Research and Development Laboratories di tahun 1960 dan 1970an, sebagai contohnya HZSM-5. Walaupun kandungan Al nya rendah namun zeolit ini sangat baik untuk reaksi katalisis hidrokarbon (Breck, 1974).

Kemampuan zeolit sebagai katalis berkaitan dengan tersedianya pusat aktif dalam saluran antar zeolit. Pada pusat aktif terbentuk karena adanya gugus fungsi asam tipe Bronsted maupun Lewis. Perbandingan kedua jenis asam ini tergantung pada proses aktivasi zeolit dan kondisi reaksi. Pusat aktif yang bersifat asam ini selanjutnya dapat mengikat molekul basa secara kimia. Sifat katalisis zeolit disebabkan kation pada atom Al zeolit yang dapat dipertukarkan dengan ion  $H^+$  dan aktif sebagai katalis.

### II.7.1 Zeolit ZSM -5

ZSM-5 (Zeolit Socony Mobile-5) adalah zeolit mikropori kristal alumino silikat berpori terhidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi yang terbentuk dari tetrahedral ( $\text{SiO}_4$ )-<sup>4</sup> dan ( $\text{AlO}_4$ )-<sup>5</sup>. Dari kedua tetrahedral tersebut dihubungkan oleh atom-atom oksigen yang kemudian menghasilkan struktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam, biasanya berupa logam alkali dan alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Chetam, 1992). Unit bangunan utama dari struktur zeolit adalah tetrahedral  $\text{TO}_4$ , dimana T adalah ion  $\text{Si}^{4+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$  dengan atom O berada diantara dua atom T. Dalam zeolit, setiap atom T dikoordinasikan ke empat atom oksigen (Ruren Xu dkk, 2006). Menurut International Union of Pure dan Applied Chemistry, bahan berpori diklasifikasikan menjadi tiga jenis, yaitu microporous (<2 nm), mesopori (2-50 nm) dan macroporous (> 50 nm) (Colella dkk, 2014)

Zeolit jenis MFI yang banyak digunakan, ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), ditemukan oleh Landolt dan Argauer (Mobil Oil Company) pada tahun 1972 dan sejak itu reputasi zeolit ZSM-5 sebagai katalis industri dalam proses yang melibatkan transformasi hidrokarbon (Argauer dkk, 1972).



**Gambar II.1** Struktur zeolit ZSM-5 terdiri dari unit pentasil (Flanigen, 1991)

Struktur zeolit ZSM-5 (Gambar II.1) dibangun dari unit bangunan pentasil sekunder. Unit pentasil individu a) bergabung membentuk rantai panjang, b) yang kemudian bergabung bersama untuk membentuk lapisan ZSM-5 (c). Katalis Zeolit berperan penting dalam pemecahan minyak nabati menjadi biofuel. Zeolit

microporous dan mesoporous lebih efektif untuk mempromosikan reaksi perengkahan karena deoksigenasi senyawa oksigenat dan meningkatkan *yield* hidrokarbon. Zeolit HZSM-5 merupakan katalis aktif dan atau support untuk beberapa reaksi, seperti cracking, aromatisasi, isomerisasi hidrokarbon, dan alkilasi, karena aktivitasnya, keasamannya, kemampuan untuk bekerja sebagai saringan molekuler, stabilitas termal tinggi, kapasitas adsorpsi dan kemampuan pertukaran ion (Bellussi dan Possel, 2005). Logam biasanya digunakan untuk memodifikasi sifat zeolit seperti aktivitas katalitik dan selektivitas karena mampu mengakomodasi keasaman dari zeolit. Keuntungan lain menggunakan HZSM-5 bahwa ia memiliki rasio Si/Al yang tinggi, yang dapat bervariasi dari 8 hingga tak terbatas karena fleksibilitasnya yang dapat menyebabkan karakteristik berbeda sebagai katalis. Menurut Doronin dkk (2012) distribusi dan sifat site dari zeolit asam telah mempengaruhi dekomposisi katalitik dari minyak nabati, karena zeolit HZSM-5 memiliki keasaman yang lebih tinggi menghasilkan produk yang terdiri dari aromatik hidrokarbon, dan diperlukan perhatian yang khusus untuk memilih zeolit, karena itu sangat menentukan distribusi dari produk sasaran.

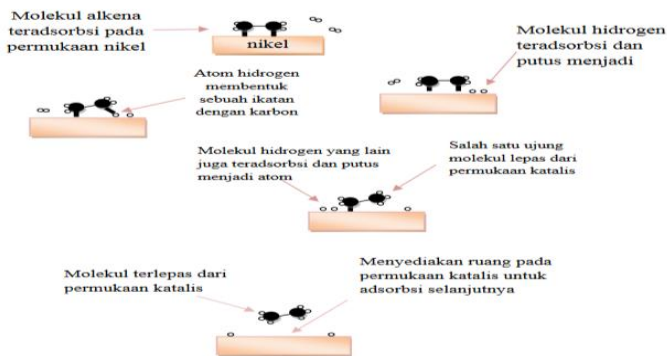
## **II.8 Logam Ni-Fe**

### **II.8.1 Logam Ni**

Dalam proses penyediaan sumber energi, baik berupa bahan bakar fosil maupun yang berasal dari bahan baku terbarukan biasanya memerlukan beberapa tahapan proses agar bahan bakar yang diperoleh memiliki karakteristik tertentu yang memenuhi sifat yang diperlukan. Logam-logam seperti platina, nikel, molibdenum, dan palladium merupakan jenis katalis yang sering digunakan untuk reaksi hidrogenasi. Namun karena harga platina dan palladium yang sangat mahal, maka menggunakan nikel akan lebih menguntungkan (Hart, 2004) karena proses cracking membutuhkan metode yang dapat menekan biaya produksi serta menghasilkan produk yang sebanyak-banyaknya.

Logam Ni sudah digunakan secara luas dalam industri petroleum. Selain harganya relatif terjangkau, logam ini memiliki daya adsorpsi terhadap reaktan yang kuat, tetapi tidak mengadsorpsi produk C5 dan dry gas. Katalis nikel mampu mengadsorpsi gas hidrogen pada permukaannya saja dan mengaktifkan ikatan hidrogen-hidrogennya, sehingga gas hidrogen menjadi lebih mudah bereaksi. Semakin luas permukaan logam katalis, maka akan semakin banyak gas hidrogen yang diserap (**Gambar II.2**). Demikian pula dengan semakin besar luas permukaan, maka kontak yang terjadi antara zat-zat yang bereaksi juga bertambah banyak, sehingga kecepatan reaksi juga bertambah besar pula (Hart, 2004).

Sifat logam juga ditentukan oleh elektron-elektron yang mengisi orbital d yang kosong ini. Logam Ni dengan nomor atom 28 memiliki konfigurasi elektron  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Konfigurasi elektronik tersebut menunjukkan bahwa Ni memiliki orbital atom 3d yang belum penuh. Adanya orbital d yang belum terisi penuh mengakibatkan logam Ni memiliki sifat katalitik aktif serta daya adsorpsi yang kuat terhadap reaktan. Nikel merupakan logam transisi yang bersifat keras dan ulet, mudah ditempa, sedikit ferromagnetis dan memiliki jari-jari atom 135 pm, serta unit sel nikel adalah kubus berpusat muka dengan parameter kisi 0,352 nm (Rifan, 2008).



**Gambar II.2** Mekanisme katalisis heterogen pada reaksi hidrogenasi ikatan rangkap pada alkena (Rifan, 2008)

### II.8.2 Logam Fe

Besi merupakan logam dengan tingkat kelimpahan yang tinggi di bumi, pengolahannya relatif mudah dan murah serta mempunyai sifat-sifat yang menguntungkan karena mudah dimodifikasi. Karena itu besi telah menjadi alternatif katalis yang ideal dalam penelitian di laboratorium maupun industri (Angasa, 2011).

Material besi (Fe) diketahui telah banyak digunakan sebagai katalis heterogen dalam sintesis  $\text{NH}_3$  (amonia). Ertl (1983) telah melakukan sintesis  $\text{NH}_3$  menggunakan katalis Fe pada temperatur 450-550 °C. Awalnya digunakan bentuk oksida besi  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sebagai katalis dalam proses sintesis. Perkembangan selanjutnya diketahui faktor yang berpengaruh terhadap aktivitas katalitik Fe adalah sifat kemagnetan/momen magnetik permukaan yang diwakilkan oleh bidang permukaan kristalografi logam Fe (Stibor, 2001).

Leng dkk (1999) menggunakan katalis HZSM-5 dengan minyak sawit pada reaktor mikro fix-bed dengan kondisi operasi temperatur 380-420 °C dan tekanan 0,1 Mpa. Hasilnya menunjukkan hidrokarbon seperti *gasoline*, *kerosene*, dan diesel

telah dihasilkan. Pada suhu 400 °C, 40 wt % dari *gasoline* telah tercapai. Sun dkk (2016) telah menggunakan katalis Fe/ZSM-5 dengan proses katalitik pirolisis. Katalis Fe/ZSM-5 menunjukkan aktivitas yang baik dalam mengkonversi senyawa oksigenat dan menghasilkan senyawa monosiklik aromatik hidrokarbon (MAH) dengan menggunakan temperatur sebesar 500-600°C.

Diantara logam, besi dikenal sebagai senyawa yang cukup menguntungkan di bidang katalitik berdasarkan aktivitas baiknya pada reaksi hidrogenasi dan juga ekonomis (Sun dkk, 2016). Pengaruh zeolit yang dimodifikasi dengan logam Fe, Zr, dan Co diteliti oleh Li dkk (2016). Dihasilkan katalis ZSM-5 yang dimodifikasi Fe adalah yang paling efektif dalam proses peningkatan hidrokarbon aromatik dari biofuel yang dihasilkan.

## II.9 Penelitian Terdahulu

Beberapa katalis yang digunakan pada proses perengkahan yaitu katalis HZSM-5, Zeolit beta dan Zeolit USY. Dari ketiga katalis tersebut ternyata HZSM-5 yang menghasilkan konversi dan *yield* produk yang terbesar (Twaiq dkk, 1999). Impregnasi dengan logam transisi (Ni, Cu, Zn) telah dilakukan ke dalam HZSM-5 untuk meningkatkan sisi aktif dari katalis tersebut, hasil dari penelitian ini diketahui bahwa pada temperatur 450°C dan laju gas N<sub>2</sub> 130 ml/min untuk katalis HZSM-5 *yield gasoline* 17.11%, *kerosene* 14.89%, dan *diesel* 10.86%. Untuk katalis Ni/HZSM-5 *yield gasoline* 17.55%, *kerosene* 13.48%, dan *diesel* 5.84%. Untuk katalis Cu/HZSM-5 *yield gasoline* 18.05%, *kerosene* 13.30%, dan *diesel* 5.72%. Untuk katalis Zn/HZSM-5 *yield gasoline* 29.38%, *kerosene* 12.86%, dan *diesel* 4.78% (Nurjannah dkk, 2009). Dengan adanya katalis bifungsional yang mana mengandung dua jenis inti aktif (inti aktif logam dan inti aktif asam) berguna untuk mempercepat reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dan perengkahan (*cracking*) (Tayeb dkk, 2010).

Chen dkk (2015) menggunakan katalis Ni/HZSM-5 yang dipersiapkan menggunakan metode *incipient wetness impregnation*. Menggunakan loading 10 wt% Ni/HZSM-5



(Si/Al=25) pada temperatur 280 °C, tekanan hidrogen 0,8 Mpa, LHSV 4 jam, konversi dari FAME tercapai 85,1% dengan selektivitas yang tinggi sebesar 88,2% untuk C5-C18 alkana, yang mana termasuk 8% dari gasoline, 32,5% jet alkana, dan 47,7 % diesel dan selektivitas isomerisasi moderate sebesar 27%. Reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi lebih disukai pada temperatur yang tinggi dan tekanan H<sub>2</sub> yang rendah.

Pada tahun 1979, Weisz dkk melakukan studi menggunakan ZSM-5 untuk mengkonversi minyak nabati menjadi hidrokarbon. Mereka menggunakan minyak jagung dan minyak kacang tanah untuk melihat potensi dari katalis HZSM-5, diperoleh produk campuran yang sebanding dengan bensin yang berkualitas tinggi. Zhao dkk (2015) melakukan katalitik cracking minyak camelina untuk menghasilkan biofuel hidrokarbon menggunakan katalis Zn/ZSM-5 dan diamati bahwa penambahan logam Zn hingga 30% wt Zn tidak mengubah struktur kristal zeolit dan ZnO mungkin terdeposit pada permukaan eksternal dan/atau didalam pori-pori dari zeolit. Hasil optimal yang didapat pada konsentrasi 20% wt Zn/HZSM-5, dimana biofuel hidrokarbon tertinggi diperoleh dan produk biofuel hidrokarbon yang dihasilkan menunjukkan kualitas terbaik. Selain itu, penambahan logam Zn pada HZSM-5 bisa memfasilitasi reaksi kimia seperti dekarbonilasi dan dehidrogenasi.

Cheng dkk (2017) telah menggunakan serbuk gergaji menggunakan proses HDO menggunakan katalis Ni-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proses HDO dilakukan didalam reaktor *autoclave* pada temperatur 250 °C dan tekanan 500 psig. Katalis Ni-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lebih efektif untuk meningkatkan *yield* hidrokarbon sebesar 50,12 %. Hidro proses minyak rapeseed oleh Sotelo-boyas dkk (2011) untuk mempelajari pengaruh dari temperatur terhadap *yield*. Penelitian dilakukan pada temperatur kisaran 350-400 °C menggunakan katalis NiMo didalam reaktor *batch*. Hasilnya menunjukkan *yield* menurun dengan meningkatnya temperatur dan produk gas yang dihasilkan terdiri dari metana, butana, propana, dan etana. Bezergianni dkk (2011) telah melakukan

*hidrotreated* minyak goreng bekas menggunakan katalis  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pada temperatur 370 °C dan tekanan hidrogen sebesar 8.27, 8.96, dan 9.65 Mpa. Penelitian dilakukan pada reaktor fix-bed. Hasilnya menunjukkan *yield* diesel menurun dengan meningkatnya tekanan.

Leng dkk (1999) menggunakan katalis HZSM-5 dengan minyak sawit pada reaktor mikro fix-bed dengan kondisi operasi temperatur 380-420 °C dan tekanan 0,1 Mpa. Hasilnya menunjukkan hidrokarbon seperti *gasoline*, *kerosene*, dan diesel telah dihasilkan. Pada suhu 400 °C, 40 wt % dari *gasoline* telah tercapai. Sun dkk (2016) telah menggunakan katalis Fe/ZSM-5 dengan proses katalitik pirolisis. Katalis Fe/ZSM-5 menunjukkan aktivitas yang baik dalam mengkonversi senyawa oksigenat dan menghasilkan senyawa monosiklik aromatik hidrokarbon (MAH) dengan menggunakan temperatur sebesar 500-600°C.

Katalis asam seperti ZSM-5 zeolit telah diselidiki sebagai bahan untuk peningkatan bio-minyak karena kemampuannya untuk mengubah komposisi minyak dengan efektif dengan mengurangi kandungan oksigen melalui reaksi deoksigenasi. Selain itu, katalis ZSM-5 juga menghasilkan peningkatan jumlah spesies aromatik dan fraksi organik yang dapat ditingkatkan menjadi bahan bakar tipe diesel dan bernilai. Di antara logam, besi dikenal sebagai senyawa yang cukup menguntungkan di bidang katalitik berdasarkan aktivitas baiknya pada reaksi hidrogenasi dan juga ekonomis (Sun dkk, 2016). Pengaruh zeolit yang dimodifikasi dengan logam Fe, Zr, dan Co diteliti oleh Li dkk (2016). Dihasilkan katalis ZSM-5 yang dimodifikasi Fe adalah yang paling efektif dalam proses peningkatan hidrokarbon aromatik dari biofuel yang dihasilkan.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

Dalam pembuatan biofuel dari minyak kelapa melalui proses *Hydrocracking* dengan menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dilakukan persiapan sebagai berikut:

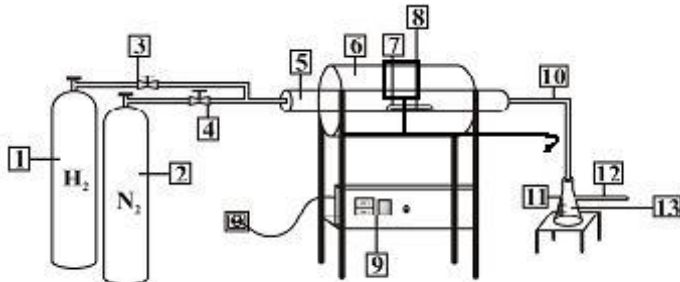
#### **III.1 Bahan dan Alat**

##### **III.1.1 Bahan**

1. Minyak kelapa
2. Gas H<sub>2</sub>
3. Gas N<sub>2</sub>
4. NH<sub>4</sub>-ZSM-5  
Spesifikasi:
  - i. *Product name*: CBV8014
  - ii. *Product description*: Zeolite ammonium ZSM-5 powder
  - iii. *Manufacturer*: Zeolyst International
5. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O  
Spesifikasi:
  - i. *Product name*: Nickel(II)nitrate hexahydrate
  - ii. CAS NO: 13478-00-7
  - iii. *Manufacturer*: EMD Millipore Corporation
6. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O  
Spesifikasi:
  - i. *Product name*: Iron(III) nitrate nonahydrate
  - ii. CAS NO: 7782-61-8
  - iii. *Manufacturer*: EMD Millipore Corporation

### III.1.2 Alat

#### 1. Peralatan kalsinasi

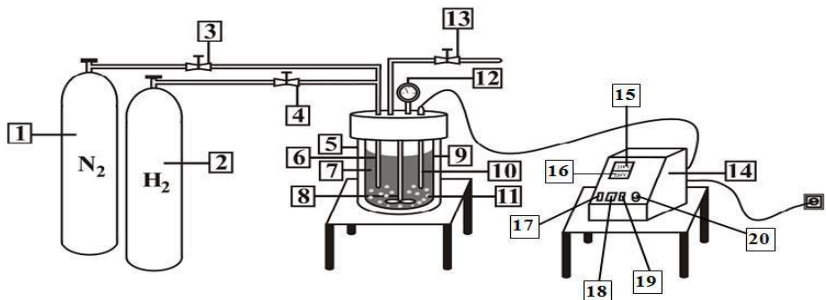


**Gambar III.1** Peralatan Kalsinasi

Keterangan Gambar:

- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Tabung gas $H_2$     | 9. Panel control furnace |
| 2. Tabung gas $N_2$     | 10. Tube gas outlet      |
| 3. Valve tube gas $H_2$ | 11. Vakum fest           |
| 4. Valve tube gas $N_2$ | 12. Gas keluar           |
| 5. Reaktor kalsinasi    | 13. Air                  |
| 6. Furnace              | 14. Pengait Nucelle      |
| 7. Nucelle              |                          |
| 8. Katalis              |                          |

#### 2. Peralatan *Hydrocracking*



**Gambar III.2** Peralatan Proses *Hydrocracking*

Keterangan gambar:

- |                                     |                                          |
|-------------------------------------|------------------------------------------|
| 1. Tabung gas $N_2$                 | 13. <i>Gas outlet valve</i>              |
| 2. Tabung gas $H_2$                 | 14. Panel kontrol <i>heater</i> -reaktor |
| 3. Valve tube gas $N_2$             | 15. Display suhu reaktor                 |
| 4. Valve tube gas $H_2$             | 16. Display suhu setpoint                |
| 5. Heater<br><i>heater</i> -reaktor | 17. Tombol ON panel kontrol              |
| 6. Tube reaktor gas $N_2/H_2$       | 18. Tombol ON <i>heater</i>              |
| 7. Minyak kelapa                    | 19. Tombol ON pengaduk                   |
| 8. Pengaduk<br>pengaduk             | 20. Tombol pengaturan kecepatan          |
| 9. Reaktor                          |                                          |
| 10. <i>Thermocouple</i>             |                                          |
| 11. Katalis                         |                                          |
| 12. Indikator tekanan reaktor       |                                          |

### III.2 Variabel yang Digunakan

#### III.2.1 Variabel Tetap

Bahan baku : Minyak kelapa  
Jenis katalis : Ni-Fe/HZSM-5  
Massa katalis total : 2 gram/sampel  
Volume minyak kelapa : 200 ml  
Tekanan : 10 bar

#### III.2.2 Variabel Berubah

1. Kondisi Operasi Katalis
  - a. Perbandingan logam Ni-Fe = (1:1) ; (1:2)
  - b. Persentase loading Ni-Fe terhadap katalis total: 5% dan 10%
2. Kondisi Operasi Proses *Hydrocracking*  
Suhu reaksi ( $^{\circ}C$ ) = 300, 325, 350, 375, 400

### III.3 Parameter yang Dianalisa

#### III.3.1 Bahan Baku Minyak Kelapa

*Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS).

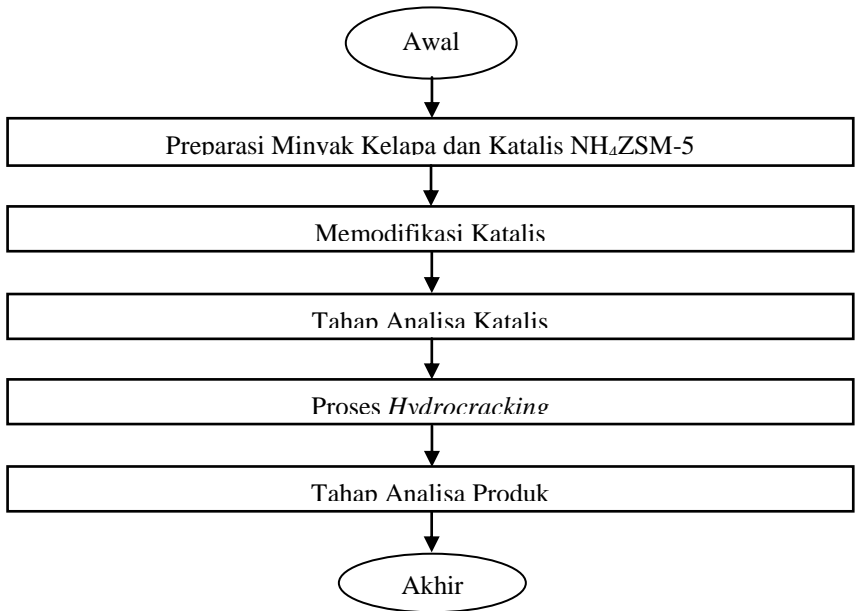
### III.3.2 Katalis Ni-Fe/HZSM-5

*X-Ray Diffraction (XRD), Brunauer Emmet Teller (BET), Scanning Electron Microscope (SEM) dan Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDX).*

### III.3.3 Produk Biofuel

*Gas Chromatography Mass Spectrofotometer (GC-MS)*

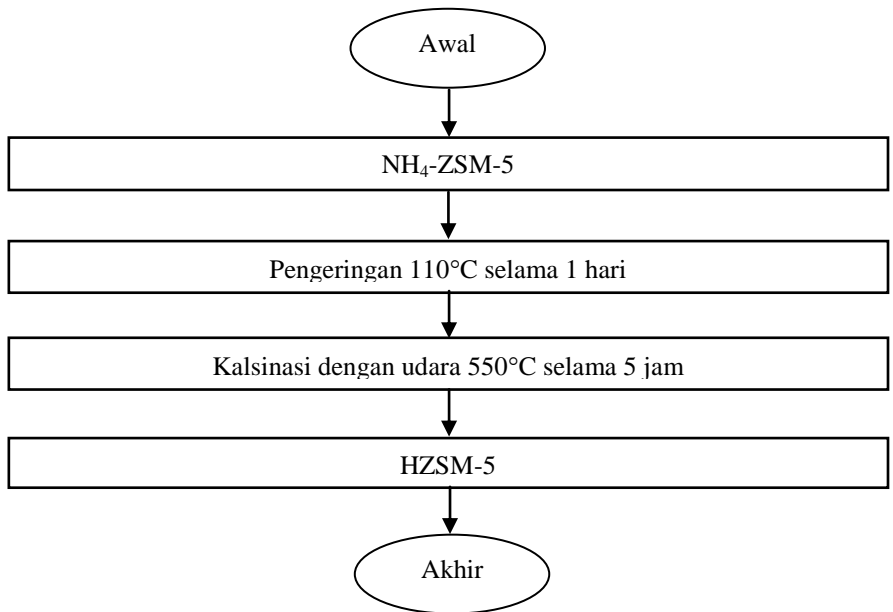
### III.4 Diagram Alir Penelitian



**Gambar III.3** Diagram Alir Prosedur Penelitian

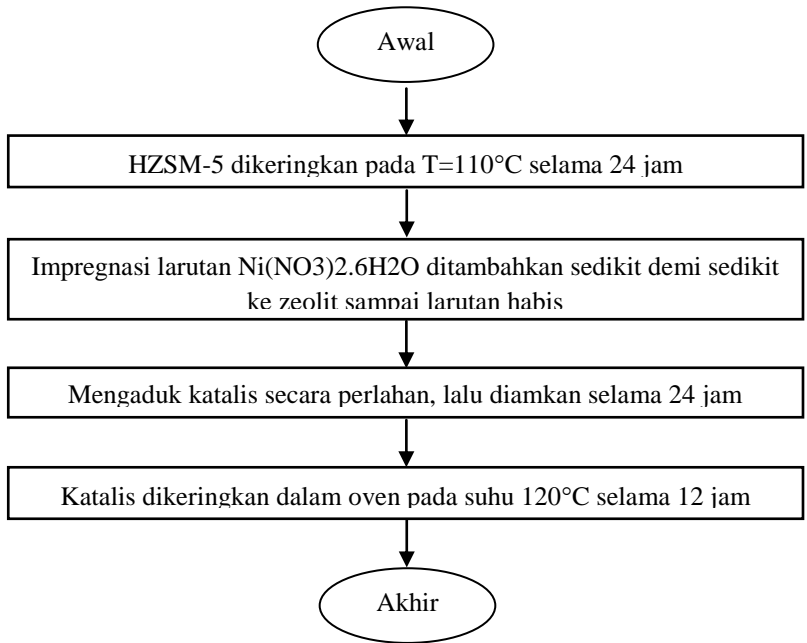
### III.4.1 Pembuatan Katalis

- Preparasi katalis  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  menjadi  $\text{HZSM-5}$



**Gambar III.4** Diagram Alir Pengubahan  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  menjadi  $\text{HZSM-5}$

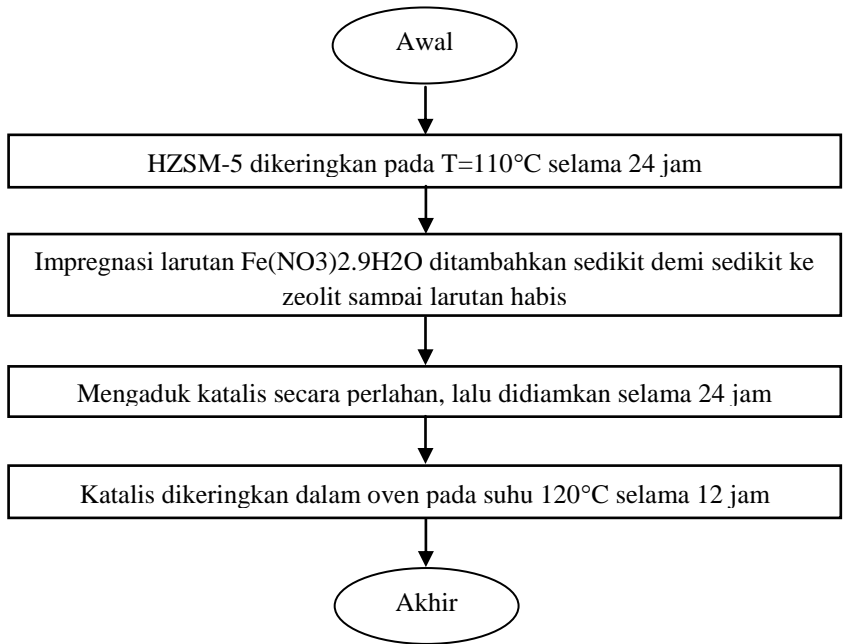
- Impregnasi Ni



**Gambar III.5** Diagram Alir Prosedur Impregnasi Ni

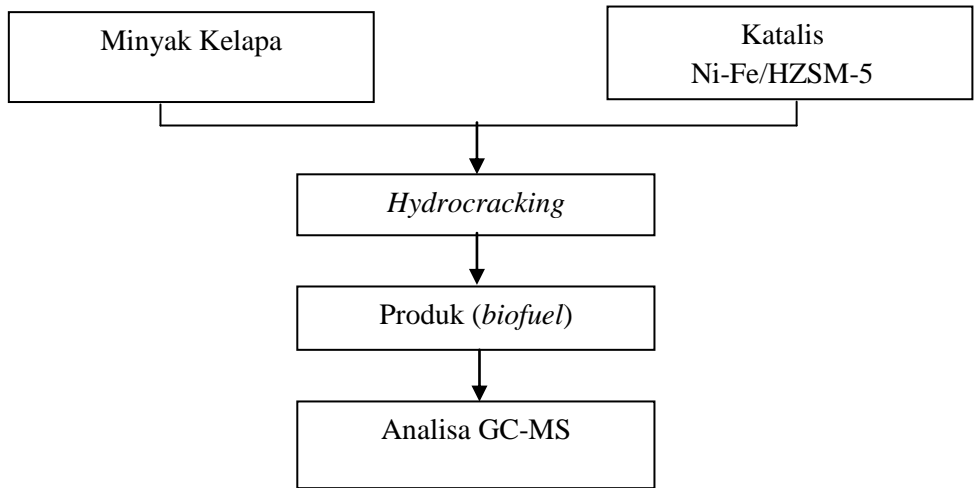


- Impregnasi Fe



**Gambar III.6** Diagram Alir Prosedur Impregnasi Fe

### III.4.2 *Hydrocracking* Minyak Kelapa



**Gambar III.7** Diagram Alir *Hydrocracking* Minyak Kelapa

## III.5 Prosedur Penelitian

### III.5.1 Pembuatan Katalis

- Preparasi katalis zeolit
  1.  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  dikeringkan 24 jam dalam oven pada suhu  $110^\circ\text{C}$ .
  2. Melakukan kalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  menggunakan udara selama 5 jam.

- Impregnasi logam

HZSM-5 sebagai *support* diimpregnasi dengan larutan garam logam yaitu  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dengan menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) dan Haber dkk (1995).

Tahapannya sebagai berikut:

1. Zeolit sintesis HZSM-5 dikeringkan semalaman dalam oven pada suhu  $110^{\circ}\text{C}$  untuk mengurangi senyawa yang terserap pada permukaan.
2. Melakukan impregnasi larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit ke zeolit sampai larutan habis.
3. Mengaduk katalis secara perlahan, lalu didiamkan selama 24 jam.
4. Katalis dikeringkan dalam oven pada suhu  $120^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam.
5. Melakukan impregnasi larutan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit ke zeolit sampai larutan habis.
6. Melakukan tahap 3 dan 4.
7. Melakukan kalsinasi dengan udara pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas  $\text{H}_2$  pada suhu  $550^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam.

### **III.5.2 Karakterisasi Katalis**

Untuk mengetahui hasil preparasi yang baik, maka perlu dilakukan karakterisasi katalis yaitu:

- Analisa SEM yang bertujuan untuk mengetahui morfologi katalis Ni-Fe/HZSM-5.
- Analisa EDX yang bertujuan untuk mengetahui komposisi logam-logam.
- Analisa BET yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan katalis Ni-Fe/HZSM-5.
- Analisa XRD yang bertujuan untuk mengetahui kristalinitas katalis Ni-Fe/HZSM-5.

### III.5.3 Proses *Hydrocracking*

1. Menimbang 2 gram katalis.
2. Memasukkan katalis dalam reaktor perengkahan.
3. Memasukkan 200 ml bahan baku minyak kelapa kedalam tangki.
4. Mengalirkan gas N<sub>2</sub> ke dalam reaktor untuk menghilangkan oksigen.
5. Mengalirkan gas H<sub>2</sub> ke dalam reaktor sampai dengan tekanan reaktor 30 bar, kemudian menutup valve inlet hidrogen.
6. Menghidupkan heater dan pengaduk reaktor.
7. Memulai proses perengkahan dengan mengatur setting suhu proses sesuai variabel suhu yang ditetapkan.
8. Setelah mencapai suhu variabel, membiarkan reaksi berjalan selama 2 jam untuk setiap variabel suhu.
9. Mengambil sampel keluar dan menyaring sampel.
10. Menganalisa sampel dengan analisa GC-MS.
11. Percobaan diulangi untuk variabel perbandingan komposisi katalis lainnya.

### III.6 Perhitungan Yield Produk

Parameter yang diukur adalah yield biofuel dalam %. Dengan asumsi % luas area senyawa yang didapatkan dari uji analisa GC-MS ekivalen dengan % berat senyawa tersebut.

$$\text{Yield gasoline} = \frac{\% \text{ kadar gasoline} \times \text{berat total produk}}{\text{berat umpan}} \times 100\%$$

$$\text{Yield kerosene} = \frac{\% \text{ kadar kerosene} \times \text{berat total produk}}{\text{berat umpan}} \times 100\%$$

$$\text{Yield gasoil} = \frac{\% \text{ kadar gasoil} \times \text{berat total produk}}{\text{berat umpan}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi} = \frac{\text{massa trigliserida reaktan} - \text{massa trigliserida produk}}{\text{massa trigliserida reaktan}} \times 100\%$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{gasoil dalam produk}}{\text{berat umpan} - \text{berat produk}} \times 100\%$$

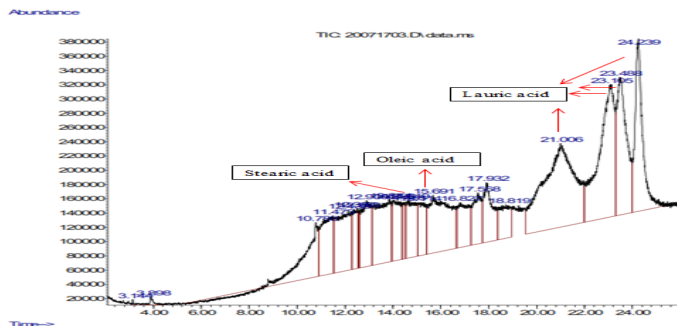
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 untuk memproduksi biofuel dari minyak kelapa terdiri dari dua tahap utama: yaitu pembuatan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dan proses *hydrocracking* minyak kelapa. Berikut akan dibahas hasil dari setiap tahap tersebut.

#### IV.1 Analisa Komposisi Minyak Kelapa

Minyak kelapa dianalisa dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui komposisi asam lemak. Spektra GC-MS kandungan minyak kelapa dapat dilihat pada Gambar IV.1



**Gambar IV.1** Hasil analisa Gas Chromatography-Mass Spectrofotometer (GC-MS) minyak kelapa

Gambar IV.1 menunjukkan bahwa trigliserida pada minyak kelapa terdiri dari beberapa komponen asam lemak yaitu, asam laurat pada retention time 21-24, asam oleat pada retention time 12-14, asam stearat pada retention time 14,6. Sementara pada Tabel IV.1 dapat dilihat kadar masing-masing asam lemak tersebut yang didapatkan dari persentase area relatif setiap *peak* yang terdapat pada grafik hasil analisa minyak kelapa seperti pada Gambar IV.1. Kandungan asam lemak terbesar pada minyak

kelapa adalah asam laurat dan asam oleat, yaitu sebesar 52,39% dan 32,48%. Hal ini menunjukkan minyak kelapa mengandung asam lemak tidak jenuh. Proses *hydrocracking* terhadap jenis minyak nabati ini akan memperlihatkan seberapa besar potensinya menjadi bahan bakar nabati (biofuel).

**Tabel IV.1** Hasil analisa komposisi minyak kelapa\*

Asam Lemak	Rumus Molekul	Kadar (%)
Asam Laurat	$C_{12}H_{24}O$	52,39
Asam Oleat	$C_{18}H_{34}O$	32,48
Asam Stearat	$C_{18}H_{36}O$	4,05
Asam Miristat	$C_{14}H_{28}O$	0,2
2-octyl-Cyclopropanoethanal	$C_{19}H_{36}O$	6,31

\*Dianalisa dengan GCMS

## IV.2 Analisa Katalis Ni-Fe/ HZSM-5

Berdasarkan metode penelitian dan latar belakang yang dirumuskan sebelumnya, ada lima model katalis yang akan dipersiapkan untuk digunakan pada proses *hydrocracking* minyak kelapa. Sebelum digunakan, katalis ini dikarakterisasi dengan beberapa teknik analisa untuk memperoleh sifat teksturalnya. Adapun karakterisasi sifat katalis Ni-Fe/HZSM-5 yang ditunjukkan pada Tabel IV.2 meliputi pengukuran luas permukaan katalis dengan metode BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) dan pengukuran komposisi jumlah logam kobal dan nikel yang berhasil diimpregnasikan kedalam *support* zeolit HZSM-5 dengan analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*).

**Tabel IV.2** Sifat-sifat katalis Ni-Fe/HZSM-5

Sampel Katalis	Ni-Fe	Kadar logam <sup>a</sup> , % wt		Surface are <sup>b</sup> m <sup>2</sup> /g
		Ni	Fe	
HZSM-5	-	-	-	407.386
Ni-	1:1	3.19	2.66	395.841
Fe(5%)/HZSM-5	1:2	2.19	4.30	325.013
Ni-	1:1	4.45	5.27	312.909
Fe(10%)/HZSM-5	1:2	3.75	5.43	336.617

Keterangan:

a. Diperoleh dari analisa EDX

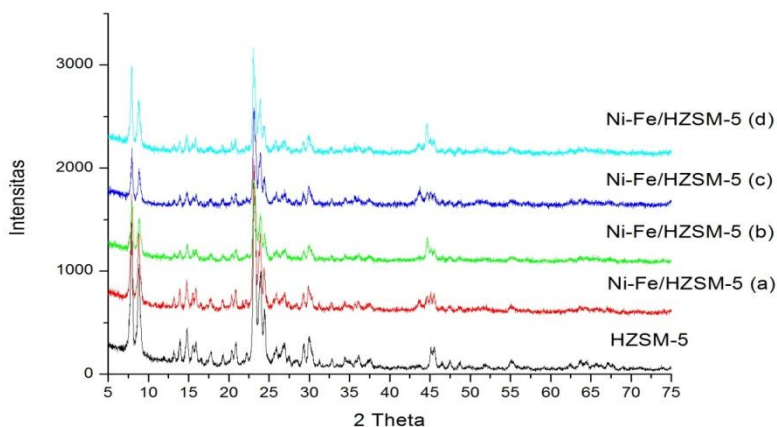
b. Surface area BET

Tabel IV.2 menunjukkan luas permukaan dari zeolit HZSM-5 (hasil BET) memiliki luas permukaan yang tinggi sebesar 407,386 m<sup>2</sup>/gr, sementara dengan penambahan logam Ni dan Fe pada support HZSM-5 menyebabkan menurunnya luas permukaan. Perubahan ini terjadi karena partikel logam berhasil tersebar di HZSM-5 di permukaan dan masuk kedalam pori HZSM-5 (Vichapund dkk, 2015). Berkurangnya luas permukaan dari katalis bukan berarti efektifitas dari katalis akan berkurang akan tetapi diharapkan bertambah karena logam yang ditambahkan pada katalis akan menambah sisi aktif yang sangat mempengaruhi laju reaksi di dalam katalis (Fogler, 1999).

Tabel IV.2 menunjukkan bahwa logam nikel dan besi yang terimpreg (dianalisa menggunakan EDX) telah masuk ke dalam pori support HZSM-5 dimana bisa terlihat kadar logam nikel dan besi yang dihasilkan sudah sesuai dengan % loading dari masing-masing katalis. Adanya penambahan logam logam nikel dan besi ini diharapkan menghasilkan katalis bifungsional dengan sifat hidrogenasi dan hidrocracking yang baik (Wang dkk, 2013).

Katalis juga dikarakterisasi dengan analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui fase kristal yang terbentuk akibat proses impregnasi logam nikel dan besi kedalam pori HZSM-5. Difraktometer sinar X merupakan instrumen yang

digunakan untuk mengidentifikasi sampel berupa kristal dengan menggunakan radiasi gelombang elektromagnetik sinar X. Hasil yang diperoleh dari analisa ini adalah intensitas relatif ( $I/I_0$ ) dan sudut hamburan ( $2\theta$ ). Hamburan sinar X berasal dari atom-atom yang membentuk sampel yang diamati. Gambar IV.2 menunjukkan difraktogram dari katalis HZSM-5 dan beberapa komposisi katalis Ni-Fe/ HZSM-5.



**Gambar IV.2** Pola X-Ray diffraction dari katalis HZSM-5, **a)** Ni-Fe/HZSM-5 (5%,1:1), **b)** Ni-Fe/HZSM-5 (5%,1:2), **c)** Ni-Fe/HZSM-5 (10%,1:1), dan **d)** Ni-Fe/HZSM-5 (10%,1:2)

Hasil analisis katalis Ni-Fe/HZSM-5 yang ditentukan dengan analisa XRD ditunjukkan pada Gambar IV.2 di atas berupa pola X-Ray diffraction katalis Ni-Fe/HZSM-5. Pada XRD pattern pada gambar IV.2 tersebut terlihat puncak – puncak difraksi XRD standard dari katalis HZSM-5 berada pada  $2\theta = 7-8^\circ$  dan  $23-24^\circ$  (Treacy and Higgins, 2001). XRD pattern pada HZSM-5 adanya perubahan difraktogram setelah dimodifikasi dengan impregnasi logam Ni dan Fe.

Pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 (5%, 1:1), gambar IV.2a terlihat adanya puncak baru pada sudut  $2\theta = 44,6548^\circ$  yang



menunjukkan logam Fe, sudut  $2\theta = 44,508^\circ$  yang menunjukkan logam Ni, dan sudut  $2\theta = 43,6935^\circ$  yang menunjukkan logam NiO.

Pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 (5%, 1:2), gambar IV.2b terlihat adanya puncak baru pada sudut  $2\theta = 44,6315^\circ$  yang menunjukkan logam Fe dan sudut  $2\theta = 44,508^\circ$  yang menunjukkan logam Ni.

Pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 (10%, 1:1), gambar IV.2c terlihat adanya puncak baru pada sudut  $2\theta = 44,6068^\circ$  yang menunjukkan logam Fe, sudut  $2\theta = 44,508^\circ$  yang menunjukkan logam Ni, dan sudut  $2\theta = 43,6397^\circ$  yang menunjukkan logam NiO.

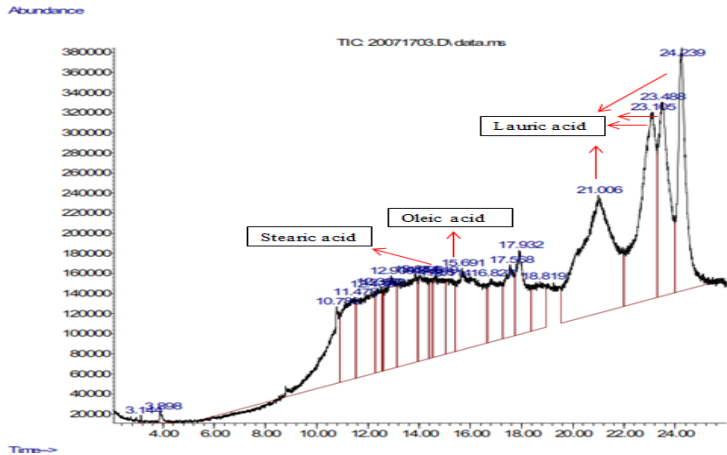
Pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 (10%, 1:2), gambar IV.2d terlihat adanya puncak baru pada sudut  $2\theta = 44,6788^\circ$  yang menunjukkan logam Fe, sudut  $2\theta = 44,508^\circ$  yang menunjukkan logam Ni, dan sudut  $2\theta = 43,7024^\circ$  yang menunjukkan logam NiO.

Hasil XRD di atas menunjukkan penambahan logam seperti Ni dan Fe tidak mengubah struktur dari HZSM-5 dan menunjukkan penurunan derajat kristalinitas (%) dan luas permukaan yang lebih rendah dari HZSM-5 komersil dikarenakan dispersi logam Ni dan Fe hanya terjadi pada luas permukaan HZSM-5 saja (Vichapund dkk, 2014). Katalis dalam penelitian ini dipreparasi dengan menggunakan metode dry impregnation (Sartipi dkk, 2013; Wang dkk, 2013) dan diharapkan menghasilkan katalis bifungsional dengan sifat hidrogenasi dan hydrocracking yang baik. Nikel memiliki potensi yang baik untuk memecah ikatan karbon-karbon didalam trigliserida (Wang dkk, 2013).

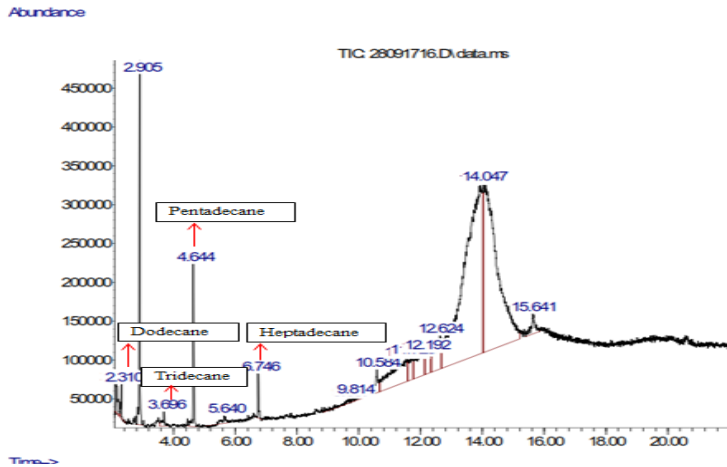
### **IV.3 Analisa Produk Biofuel**

Analisa komposisi produk biofuel yang telah didapat dari proses *hydrocracking* dilakukan dengan metode *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS). Ada 3 kelompok utama (Barron dkk, 2011) yang dibagi berdasarkan

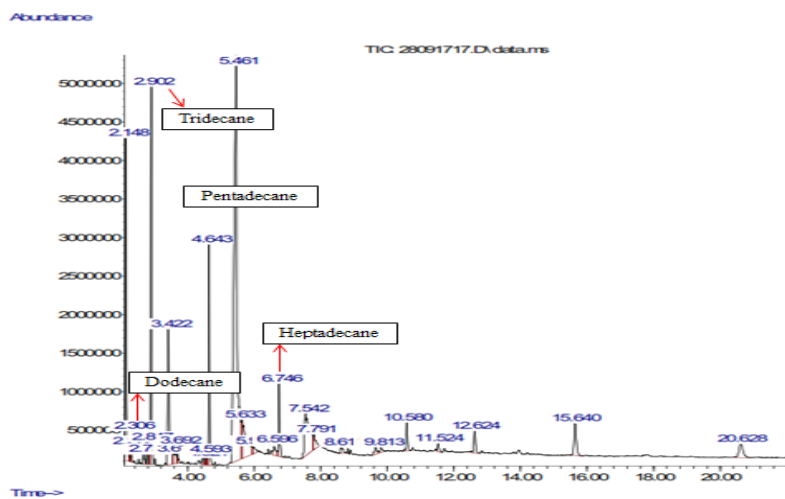
jumlah atom C didalam produk cair biofuel yaitu gasoline (C5-C9), kerosene (C10-C13) dan gas oil (C14-C22). Gambar IV.3 menunjukkan salah satu hasil analisa *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS) dengan katalis Ni-Fe/HZSM-5 pada suhu 375 °C selama 2 jam.



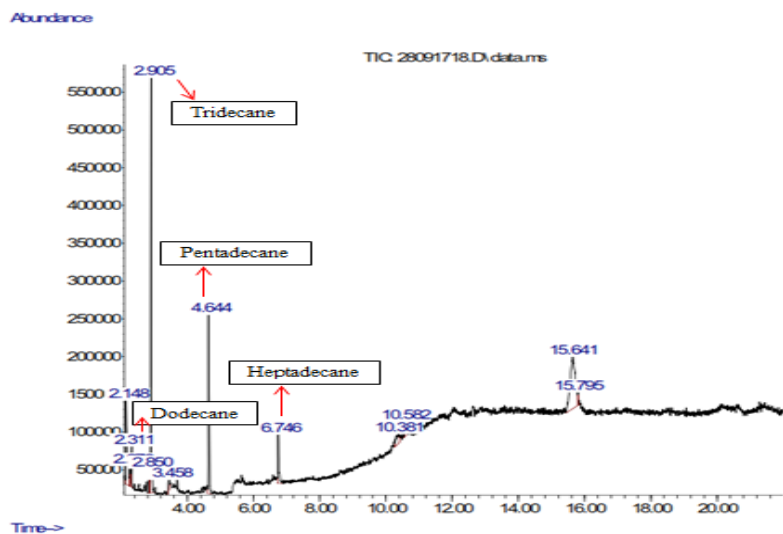
(a)



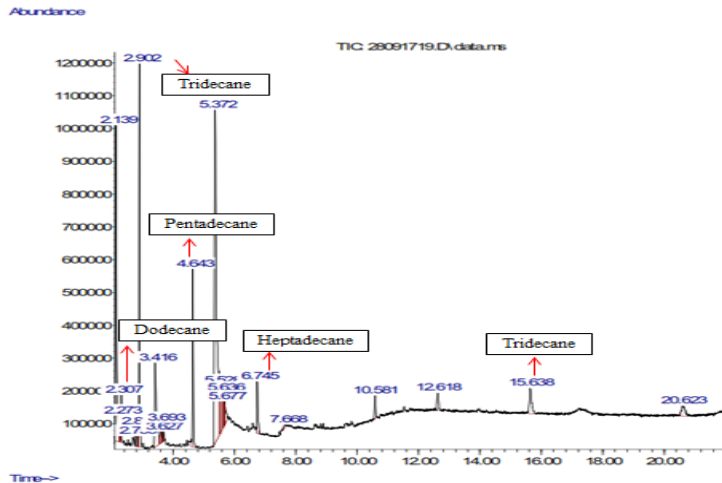
(b)



(c)



(d)



(e)

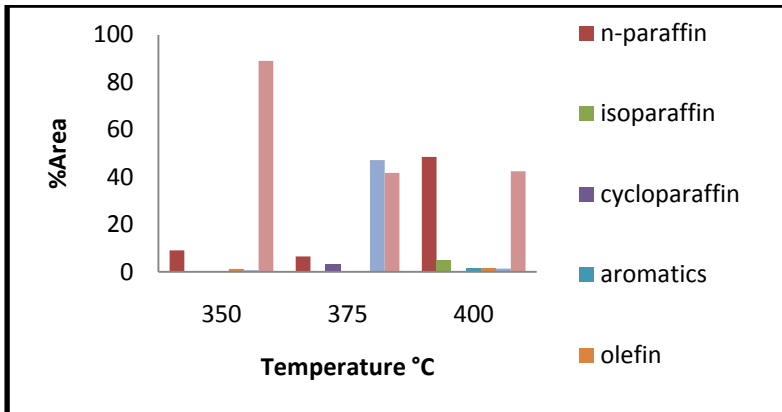
**Gambar IV.3** Spektre GC-MS (a) minyak kelapa; biofuel pada  $T=375^{\circ}\text{C}$  dibawah kondisi tekanan 20 bar, waktu reaksi 2 jam dengan menggunakan katalis b) Ni-Fe/HZSM-5 (5%,1:1), c) Ni-Fe/HZSM-5 (5%,1:2), d) Ni-Fe/HZSM-5 (10%,1:1), dan e) Ni-Fe/HZSM-5 (10%,1:2),

Gambar IV.3 menunjukkan kromatogram komposisi biofuel pada  $375^{\circ}\text{C}$  dengan katalis Ni-Fe/HZSM-5. Gambar 4.3 (b, c, d, dan e) memperlihatkan munculnya peak dengan intensitas yang sangat banyak pada retention time 0-8 menit. Peak-peak ini tidak muncul pada Gambar IV.3a. Komponen dengan retention time 20–24 menit dalam minyak kelapa perlahan mulai sepenuhnya hilang selama reaksi hydrocracking pada Gambar IV.3 (b, c, d, dan e). Ini menunjukkan bahwa senyawa-senyawa yang masih mengandung atom oksigen (seperti asam karboksilat/asam lemak, ester, aldehyd, alkohol dan keton) sudah tercracking sempurna menjadi senyawa-senyawa hidrokarbon

yang diinginkan dalam produk biofuel, yaitu n-paraffin, isoparaffin, aromatik, naphthene/cycloparaffin dan olefin. Proses penghilangan atom oksigen memerlukan kondisi operasi yang tepat (temperatur dan katalis) untuk mengoptimalkan rute reaksi dekarboksilasi/dekarbonilasi (HDC) dan hidrideoksigenasi (HDO).

### **Pengaruh Temperatur terhadap Komposisi Hidrokarbon**

Produk hasil *hydrocracking* pada Gambar IV.4 diklasifikasikan dalam 7 senyawa hidrokarbon. Komposisi hidrokarbon yang diharapkan dari biofuel sebagai bahan bakar dibagi menjadi kelompok senyawa n-paraffin, isoparaffin, cycloparaffin/naphthen, aromatik dan olefin. Selain itu, biofuel masih mengandung senyawa oksigenat (*oxygenated compounds*) yaitu senyawa organik lain seperti ester, alkohol, keton, eter, dan aldehyd serta sisa asam karboksilat. Senyawa oksigenat inilah yang mengakibatkan sifat dari biofuel yang dihasilkan buruk. Asam berkaitan dengan keasaman yang tinggi yang menyebabkan korosif, sedangkan keton bertanggung jawab terhadap ketidakstabilan dari biofuel. Eter dan ester dapat menurunkan nilai kalor dari biofuel (Czernik dkk, 2004; Bridgwater, 2012; Iliopoulou dkk; 2012). Disamping itu, senyawa aromatik hidrokarbon merupakan produk yang diharapkan di dalam biofuel karena senyawa tersebut memiliki sifat nilai kalor yang tinggi yang terbentuk dalam jumlah kecil (Carlson dkk, 2009; Cheng dkk; 2012).

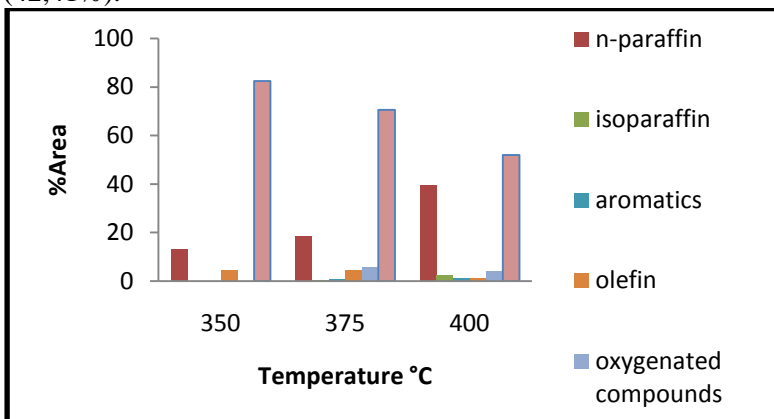


**Gambar IV.4** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 5% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:1

Gambar IV.4 menunjukkan pada suhu 350°C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (9,1%), olefin (1,16%), asam karboksilat (89,1%), dan senyawa oksigenat (0,64%). Adanya asam karboksilat dalam jumlah yang paling besar menunjukkan proses cracking masih berlangsung pada temperatur 350 °C ini. Proses hydrocracking pada temperatur ini masih membutuhkan waktu reaksi yang terbaik untuk bisa melangsungkan rute reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi selanjutnya, dalam usaha meningkatkan jumlah n-paraffin. Masih terdapatnya senyawa olefin juga menunjukkan reaksi dekarbonilasi mendominasi proses hydrocracking. Selain itu konsumsi H<sub>2</sub> yang cukup (rasio H<sub>2</sub>/minyak) juga mempengaruhi transformasi senyawa alkena menjadi cycloalkana/naphthene dan mempromosikan reaksi hidrodeoksigenasi menghasilkan n-paraffin.

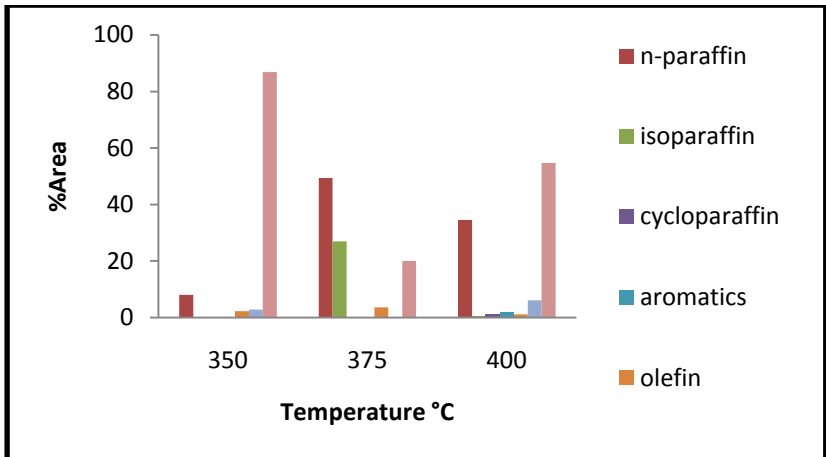
Jika dibandingkan pada suhu 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (48,48%), isoparaffin (4,69%), aromatik (1,41%), olefin (1,51%), sedangkan senyawa

yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (42,41%).



**Gambar IV.5** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 5% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:2

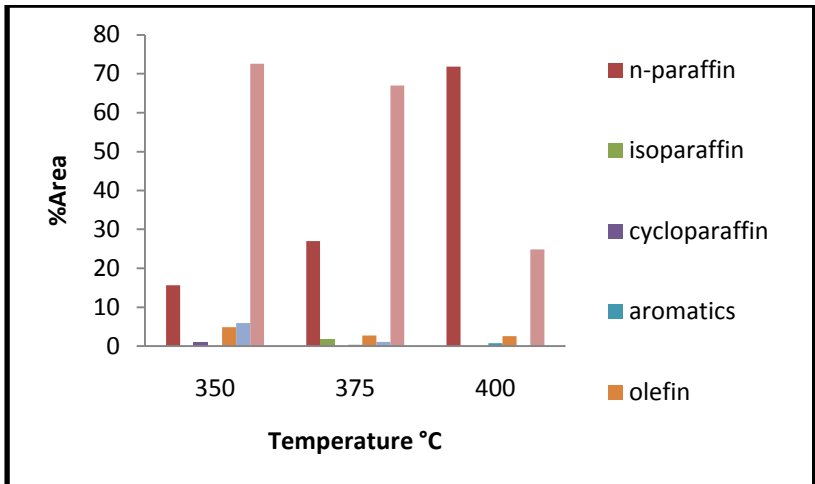
Gambar IV.5 menunjukkan pada suhu 350°C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (13,14%), olefin (4,22%), asam karboksilat (82,36%). Jika dibandingkan pada suhu 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu, n-paraffin (39,24%), isoparaffin 2,37%), aromatics (1,24%), sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (51,19%). Adanya senyawa aromatic hidrokarbon yang terdapat pada komposisi biofuel menunjukkan reaksi aromatisasi dan siklisasi mendominasi pada temperatur ini dengan menggunakan komposisi katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 5% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:2.



**Gambar IV.6** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 10% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:1

Gambar IV.6 menunjukkan pada suhu 350°C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (8,02%), olefin (2,2%), asam karboksilat (86,91%) serta senyawa oksigenat (2,84%). Jika dibandingkan pada suhu 400°C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (34,53%), cycloparaffin (1,14%), aromatik (1,89%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (54,69%). Hal ini bersesuaian dengan yang dinyatakan oleh Rogelio Sotelo-Boyás dkk (2011), bahwa dengan adanya sisi asam yang kuat pada zeolit akan dapat mempromosikan reaksi isomerisasi dan siklisasi. Hingga temperatur reaksi 400°C ini, rute reaksi yang mendominasi dalam proses hydrocracking adalah reaksi siklisasi dan aromatisasi.

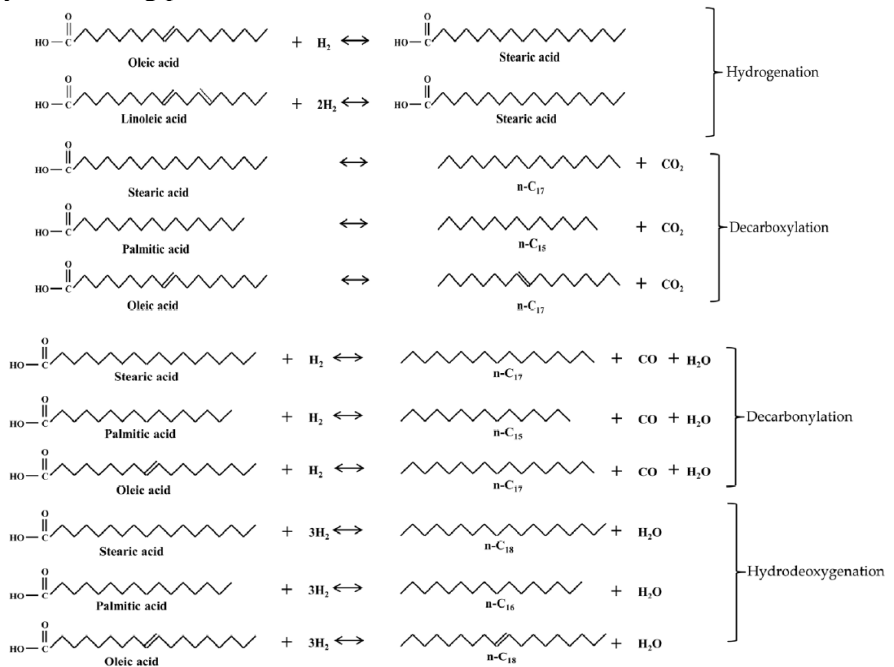




**Gambar IV.7** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 10% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:2

Pada Gambar IV.7 terdapat 7 senyawa komposisi hidrokarbon cair yang dihasilkan. Pada suhu 350 °C terdapat senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan yaitu n-paraffin (15,67%), cycloparaffin (0,98%), olefin (4,83%), asam karboksilat (72,56%), dan senyawa oksigenat (5,96%). Namun jika dibandingkan pada suhu 400°C, terjadi peningkatan pada senyawa n-paraffin (71,85%), aromatik (0,75%), olefin (2,54%), sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (24,83%). Penurunan asam karboksilat menunjukkan pada bahan baku telah mengalami proses dekarboksilasi pada proses hydrocracking. Adanya peningkatan suhu menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).

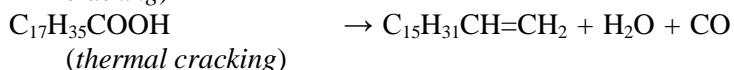
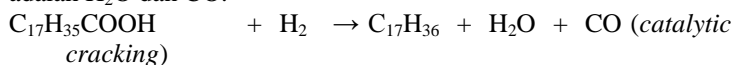
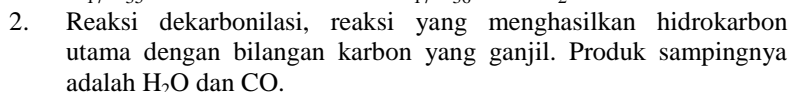
Secara keseluruhan berdasarkan analisa GC-MS, hasil percobaan memperlihatkan bahwa komponen senyawa dalam biofuel yang dihasilkan melalui dua rute reaksi utama dalam proses transformasi trigliserida dalam minyak kelapa menjadi hidrokarbon, yaitu hidrodekarbonilasi/dekarboksilasi (HDC) dan hidrodeoksigenasi (HDO). Munculnya senyawa dominan C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> menunjukkan HDC lebih mendominasi reaksi hydrocracking trigliserida dalam minyak kelapa sehingga gas yang dihasilkan mengandung CO dan CO<sub>2</sub>. Berikut adalah mekanisme reaksi hydrocracking pada Gambar IV.8.



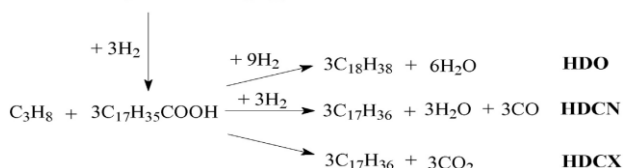
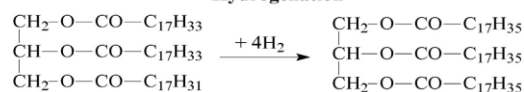
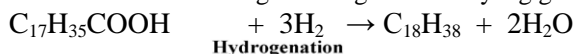
**Gambar IV.8** Mekanisme Reaksi Hydrocracking Minyak Kelapa

1. Reaksi dekarboksilasi, reaksi yang mengarah ke penghapusan kelompok karboksilat dan menghasilkan karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

1. Reaksi dekarboksilasi, reaksi yang mengarah ke penghapusan kelompok karboksilat dan menghasilkan karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ).



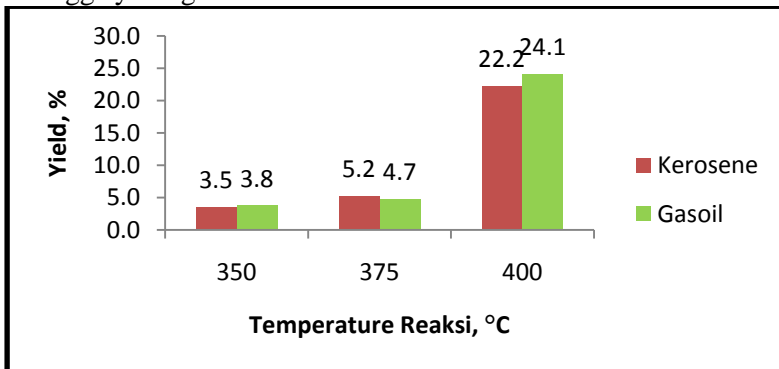
3. Reaksi hidredeoksigenasi (reduksi), reaksi yang menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan air.



## Pengaruh Temperatur terhadap Yield Biofuel

Hasil produk *biofuel* diidentifikasi berdasarkan 3 kelompok utama (Barron dkk, 2011) yang dibagi berdasarkan jumlah atom C didalam produk cair biofuel yaitu gasoline (C5-C9), kerosene (C10-C13) dan gas oil (C14-C22).

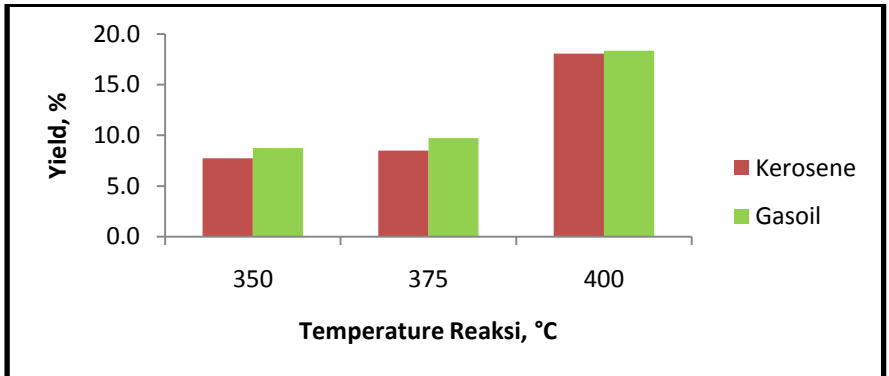
Hydrocracking minyak kelapa dengan menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 pada suhu 350 °C menghasilkan kerosene 3,5%, dan gasoil 3,8% (Gambar IV.10). kemudian Gasoil mengalami peningkatan pada suhu 400 °C, menghasilkan kerosene 22,2%, dan gasoil 24,1%. Hal ini menunjukkan aktivitas cracking berubah dengan meningkatnya temperatur reaksi sehingga yield gasoline dan kerosene semakin naik.



**Gambar IV.10** Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 5% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:1

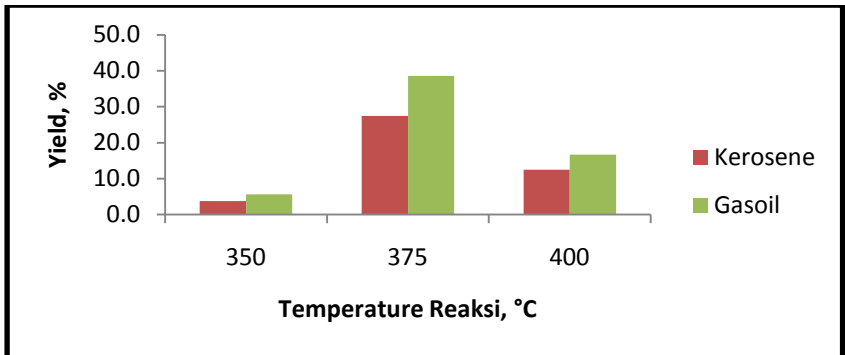
Hal ini disebabkan karena rantai panjang hidrokarbon dari gas oil masih banyak mengalami perengkahan ke arah komposisi senyawa kerosene dibandingkan gasoline. Ini juga bisa terjadi karena adanya *thermal cracking* dan fungsi dari katalis, yaitu sisi asam dari HZSM-5. Sisi asam pada katalis inilah yang berfungsi untuk melakukan perengkahan senyawa rantai panjang menjadi senyawa rantai yang lebih pendek secara acak. Sisi asam dari

katalis ini juga memungkinkan membentuk senyawa rantai hidrokarbon isomerisasi dan rantai cyclo (Rogelio dkk, 2013).



**Gambar IV.11** Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 5% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:2

Gambar IV.11, yield gas oil cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi. Pada suhu 350°C yield gas oil mencapai 8,7 %. Sementara itu, pada suhu 400°C, yield gasoline dan kerosene mengalami peningkatan, masing-masing sebesar 18,1 % dan 18,4 %. Menurut Rogelio (2013), untuk meningkatkan produksi dari gasoline dan kerosene maka suhu yang digunakan harus lebih besar dari 350°C. Sementara itu gasoline belum terbentuk pada range temperatur diatas. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Regolio dkk 2013, bahwa gasoline akan terbentuk lebih banyak pada temperatur diatas 350-400°C. Namun demikian, yield gasoil masih lebih besar dibandingkan yield kerosene.

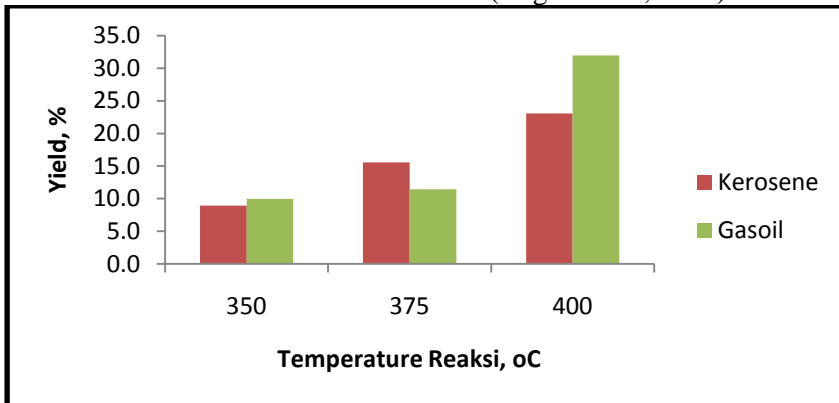


**Gambar IV.12** Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 10% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:1

Gambar IV.12 menunjukkan yield kerosene cenderung mengalami kenaikan dengan naiknya suhu proses *hydrocracking*. Nilai yield kerosene dari 3,8 % pada suhu 350 °C naik menjadi 27,5% pada suhu 375 °C. Sementara itu yield *gas oil* mengalami peningkatan dari 5,6% pada suhu 350 °C naik menjadi 38,6% pada suhu 375 °C. Dengan kata lain, yield dari kerosene dan *gasoil* mengalami kenaikan dengan naiknya suhu proses *hydrocracking*. Yield kerosene dan *gasoil* optimal pada variabel ini didapatkan pada suhu 375°C sebesar 27,5% dan 22,61%.

Hal ini menunjukkan bahwa naiknya nilai yield kerosene dan *gasoil* disebabkan karena adanya penambahan logam Ni dan Fe sehingga katalis memiliki *metal site* (sisi promotor) dimana *metal site* pada katalis ini berfungsi untuk membantu proses penjenruhan ikatan rangkap. Proses penjenruhan ikatan rangkap pada asam trigliserida merupakan proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek secara acak. Sementara itu dari hasil perengkahan senyawa rantai panjang maka terbentuklah hidrokarbon rantai pendek yang ditunjukkan pada Gambar 4.12 bahwa yield kerosene semakin naik. Hal ini terjadi karena adanya *thermal cracking* dan fungsi

dari katalis yaitu sisi asam. Sisi asam (HZSM-5) pada katalis ini berfungsi untuk melakukan perengkahan senyawa rantai panjang menjadi senyawa rantai yang lebih pendek secara acak. Sisi asam katalis ini juga memungkinkan membentuk senyawa rantai hidrokarbon isomerisasi dan rantai siklo. (Rogelio dkk; 2013)



**Gambar IV.13** Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 dengan % loading 10% serta perbandingan berat logam per berat katalis total 1:2

Gambar IV.13 menunjukkan bahwa yield *gasoil* dan kerosene pada variabel katalis ini semakin naik dengan naiknya suhu proses *hydrocracking*. Nilai yield kerosene optimal didapatkan pada suhu 400°C sebesar 23,1%. Sementara itu yield *gasoil* optimal didapatkan pada suhu 400°C sebesar 32%. Yield kerosene dan *gasoil* terendah didapatkan pada suhu 350 °C yaitu sebesar 8,9 % dan 9,9%.

Suhu proses *hydrocracking* sangat berpengaruh karena semakin tinggi suhu proses maka sangat penting untuk bertambahnya aktifitas perengkahan (Rogelio dkk; 2010). Sedangkan kontribusi logam Ni dan Fe dalam proses *cracking* yaitu mentransformasi senyawa asam karboksilat yang tidak jenuh menjadi jenuh pada reaksi hidrogenasi. Semakin banyak

kadar logam yang terkandung dalam katalis semakin banyak pula yang konversi asam lemak tidak jenuh menjadi jenuh. Setelah terbentuk senyawa asam lemak jenuh maka selanjutnya proses perengkahan secara acak pada reaksi dekarbonilasi. Pada reaksi tersebut sisi asam katalislah yang mempunyai kontribusi untuk memecah ikatan rantai panjang menjadi ikatan pendek secara acak. Peningkatan suhu akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).



## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

1. Katalis Ni-Fe/HZSM-5 dapat dibuat dengan menggunakan metode *dry impregnation*.
2. Surface area HZSM-5 yang dihasilkan sebesar 407,386 m<sup>2</sup>/g. Sedangkan setelah proses impregnasi logam Ni dan Fe menyebabkan penurunan nilai *surface area* pada katalis Ni-Fe/HZSM-5 loading 10% ratio 1:1 sebesar 312,909 m<sup>2</sup>/g.
3. Yield gas oil pada proses pembuatan biofuel mencapai nilai terbesar 38,6% pada suhu 375°C dengan menggunakan katalis Ni-Fe/HZSM-5 10% (1:1). Komposisi biofuel yang dihasilkan terdiri dari senyawa n-paraffin seperti dodekana, tridekana, heptadekana, pentadekana. *Yield* biofuel meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi pada *hydrocracking* dari 350°C sampai 400°C.

## DAFTAR PUSTAKA

- Barron CA, Melo-Banda J, Dominguez EJ, Hernandez ME, Silva RR, Reyes TA, et al. (2011), "Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15", *Catal Today* ;166:102-10.
- Carlson T. R., Tompsett G. A., Conner W. C., Huber G. W. (2009), "Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks". *Top Catal*. 52:241-52.
- Chen,dkk. (2015). "Catalytic Cracking of Tar from Biomass Gasification over a HZSM-5-Supported Ni-MgO Catalyst". School of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, People's Republic of China;
- Cheetam, D., A. (1992), "Solid State Compound", *Oxford university press*, 234-237.
- Cleveland, C Szostak, R., (2011) "Cracking ; The Encyclopedia of earth";
- Czernik S, Bridgwater AV. (2004), "Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuel*, 18:590-8.
- Demirbas. A. (2009), "Progress and recent trends in biodiesel fuels", *Energy Convers Manage* ;50:14-34.
- Dwiyuni, M. (2006). "Kajian Sifat Fisika Kimia Ekstraksi Minyak Kelapa Murni (virgin coconut oil) dengan Metode Pembekuan Krim Santan". Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor;
- Fogler, H, Scott. (1999), "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Series.
- Gates, B.C., (1992), "Catalytic Chemistry", New york: John Wiley and Sons, Inc

- Hardjono, A. (2000), "Teknologi Minyak Bumi", Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Hsu. C. S., and Robinson. P. R. (2006), "Practical Advance In Petroleum Processing", Springer Science Business Media, Inc, USA.
- Kementrian Minyak dan Gas. (2013). "Statistika Kapasitas Minyak Bumi". Jakarta;
- Kementerian Pertanian. (2010). "Outlook Komoditas Pertanian Perkebunan". Pusat Data dan Informasi Pertanian Kementerian Pertanian Jakarta;
- Ketaren, S. (1986). "Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan". Universitas Indonesia, Jakarta, hal. 17-260;
- Kim S K, Brand S, Lee H, Kim Y, Kim J., (2013), "Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters", *Chemical Engineering Journal*, 228 : 114–123
- Kochetkova Daria, Josef Blažek, Pavel Šimáček, Martin Staš, Zdeněk Beňo. (2016). "Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst". *Fuel Processing Technology* 142:319–325
- Nasikin., M., Susanto B.H., Hirsaman M.A., Wijanarko A., (2009), "Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and hydrogenation reaction over Nimo/zeolite Catalyst", *World Applied Sciences Journal* (special Issue for Environment), 5th ed. Penang: IDOST Publication;
- Nurjannah, Irmawati, Roesyadi, A, Danawati (2009b) "Perengkahan Katalitik Minyak Sawit Menjadi Biofuel Menggunakan Katalis HZSM-5 dengan Impregnasi Logam" Prosiding Seminar Nasional Thermofluid, Universitas Gajah Mada Yogyakarta, 2009;
- Prihandana, Rama. (2006). "Menghasilkan Biodiesel Murah", Jakarta: Agro Media Pustaka;

- Rogelio, S. B., Liu Y, Minowa T. (2013), "Production of Green Diesel by Hydrocracking of Canola Oil on Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Zeolitic Based Catalyst".
- Sartipi S., Parashar K, Valero-Romero M J, Santos V P, Bart van der Linden, Makkee M, Kapteijn F, Gascon J. (2013), "Hierarchical H-ZSM-5 supported cobalt for direct synthesis of gasoline range hydrocarbon from syngas : Advantages , limitation, and mechanistic insight", *Journal of Catalyst*, 305, hal 179-190.
- Sharma, B.K., Adhvaryu, A., Liu, Z., dan Ervan, S.Z. (2006). "Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications", *J.M., Oil Chem, Soc.*, 2(83), hal. 129-136;
- Sheehan, J.et all. (1994). "An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles". A National Laboratory of The U.S.Department of Energy. Colorado;
- Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. (2014), "Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: an analytical PY-GC/MS. *Renewable Energy*; 65:70-77.
- Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. (2015), "Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Hatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods". *Renewable Energy*; 79: 28-37.
- Wang S, Yin Q,Guo J, Ru B, Zhu L., (2013), "Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalyst", *Fuel* 108, Hal. 597-603
- Winarno, F. G. (1992). "Kimia Pangan dan Gizi", Jakarta: Gramedia;

## APPENDIKS A

### PERHITUNGAN PEMBUATAN

#### KATALIS Ni-Fe/HZSM-5

##### Perhitungan Ni-Fe/HZSM-5 Loading 5% (1:1)

Katalis total	= 12 gram
Loading logam	= 5% wt
Ratio Ni-Fe	= 1:1
Berat logam	= $0,05 \times 12 \text{ gram} = 0,6 \text{ gram}$
Berat HZSM-5	= $(12 - 0,6) \text{ gram} = 11,4 \text{ gram}$
Berat logam Ni	= $\frac{1}{2} \times 0,6 \text{ gram} = 0,3 \text{ gram}$
Berat logam Fe	= $\frac{1}{2} \times 0,6 \text{ gram} = 0,3 \text{ gram}$
BM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 290,79 g/mol
Ar Ni	= 58,7 g/mol
BM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	= 403,95 g/mol
Ar Fe	= 56 g/mol
Berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)	= $\frac{1}{0,98} \times \frac{290,79}{58,7} \times 0,3$
	= 1,5165 gram
Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	= $\frac{1}{0,98} \times \frac{403,95}{56} \times 0,3$
	= 2,2082 gram

##### Perhitungan Ni-Fe/HZSM-5 Loading 5% (1:2)

Katalis total	= 12 gram
Loading logam	= 5% wt
Ratio Ni-Fe	= 1:2
Berat logam	= $0,05 \times 12 \text{ gram}$
	= 0,6 gram
Berat HZSM-5	= $(12 - 0,6) \text{ gram}$
	= 11,4 gram
Berat logam Ni	= $\frac{1}{3} \times 0,6 \text{ gram}$
	= 0,2 gram
Berat logam Fe	= $\frac{2}{3} \times 0,6 \text{ gram}$
	= 0,4 gram

$$\begin{aligned}
 \text{BM Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 290,79 \text{ g/mol} \\
 \text{Ar Ni} &= 58,7 \text{ g/mol} \\
 \text{BM Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 403,95 \text{ g/mol} \\
 \text{Ar Fe} &= 56 \text{ g/mol} \\
 \text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (98\%)} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{290,79}{58,7} \times 0,2 \\
 &= 1,0109 \text{ gram} \\
 \text{Berat Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{403,95}{56} \times 0,4 \\
 &= 2,9442 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

#### **Perhitungan Ni-Fe/HZSM-5 Loading 10% (1:1)**

$$\begin{aligned}
 \text{Katalis total} &= 12 \text{ gram} \\
 \text{Loading logam} &= 10\% \text{ wt} \\
 \text{Ratio Ni-Fe} &= 1:1 \\
 \text{Berat logam} &= 0,1 \times 12 \text{ gram} \\
 &= 1,2 \text{ gram} \\
 \text{Berat HZSM-5} &= (12 - 1,2) \text{ gram} \\
 &= 10,8 \text{ gram} \\
 \text{Berat logam Ni} &= \frac{1}{2} \times 1,2 \text{ gram} \\
 &= 0,6 \text{ gram} \\
 \text{Berat logam Fe} &= \frac{1}{2} \times 1,2 \text{ gram} \\
 &= 0,6 \text{ gram} \\
 \text{BM Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 290,79 \text{ g/mol} \\
 \text{Ar Ni} &= 58,7 \text{ g/mol} \\
 \text{BM Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 403,95 \text{ g/mol} \\
 \text{Ar Fe} &= 56 \text{ g/mol} \\
 \text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (98\%)} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{290,79}{58,7} \times 0,6 \\
 &= 3,0329 \text{ gram} \\
 \text{Berat Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{403,95}{56} \times 0,6 \\
 &= 4,4164 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

#### **Perhitungan Ni-Fe/HZSM-5 Loading 10% (1:2)**

$$\begin{aligned}
 \text{Katalis total} &= 12 \text{ gram} \\
 \text{Loading logam} &= 10\% \text{ wt} \\
 \text{Ratio Ni-Fe} &= 1:2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Berat logam} &= 0,1 \times 12 \text{ gram} \\
&= 1,2 \text{ gram} \\
\text{Berat HZSM-5} &= (12 - 1,2) \text{ gram} \\
&= 10,8 \text{ gram} \\
\text{Beratlogam Ni} &= \frac{1}{3} \times 1,2 \text{ gram} \\
&= 0,4 \text{ gram} \\
\text{Beratlogam Fe} &= \frac{2}{3} \times 1,2 \text{ gram} \\
&= 0,8 \text{ gram} \\
\text{BM Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= 290,79 \text{ g/mol} \\
\text{Ar Ni} &= 58,7 \text{ g/mol} \\
\text{BM Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 403,95 \text{ g/gmol} \\
\text{Ar Fe} &= 56 \text{ g/mol} \\
\text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O (98\%)} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{290,79}{58,7} \times 0,4 \\
&= 2,0219 \text{ gram} \\
\text{Berat Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= \frac{1}{0,98} \times \frac{403,95}{56} \times 0,8 \\
&= 5,8885 \text{ gram}
\end{aligned}$$

- Karena metode impregnasi yang digunakan adalah dry impregnation maka volume larutan logam = volume pori HZSM-5 sehingga perlu dilakukan perhitungan larutan logam sebagai berikut

$$\text{Volume pori rata-rata HZSM-5} = 0,2071 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{Volume larutan logam} = \text{berat HZSM-5} \times \text{Volume pori rata-rata HZSM-5}$$

$$\text{Volume pori rata-rata HZSM-5} = 11,4 \text{ gram} \times 0,2071 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$= 2,3609 \text{ cm}^3$$

## APPENDIKS B

### PERHITUNGAN YIELD

Perhitungan berat minyak akhir setelah proses perengkahan dengan katalis Ni-Fe/HZSM-5

- Variabel 5% loading dengan perbandingan Ni-Fe = 1:1 pada suhu 300°C
  - Volume minyak kelapa = 200 mL
  - Densitas minyak kelapa = 0,9207 g/cm<sup>3</sup>
  - Berat minyak mula-mula = 0,9207 g/cm<sup>3</sup> x 200 mL  
= 184,14 gram
  - Berat botol kosong = 115,3397 gram
  - Berat botol kosong + produk = 286,4219 gram
  - Berat produk cair = 171,0822 gram

**Tabel B.1** Hasil Perhitungan Berat Pembentukan Produk Cair (gram/menit) dengan katalis Ni-Fe/HZSM-5

Variabel	Suhu (°C)	Berat botol kosong (gram)	Berat botol kosong + produk (gram)	Berat produk (gram)
5% 1:1	300	234,1698	404,0482	169,8784
	325	232,7739	402,9697	170,1958
	350	233,3156	407,7715	174,4559
	375	235,3554	376,7997	141,4443
	400	234,1502	386,0664	151,9162
5% 1:2	300	234,9618	399,6787	164,7169
	325	235,8882	403,638	167,7498
	350	230,9317	405,4778	174,5461
	375	232,7618	373,5261	140,7643
	400	235,4182	387,5839	152,1657
10% 1:1	300	232,7577	408,4672	175,7095
	325	235,2188	404,99	169,7712
	350	235,0265	401,7575	168,731



	375	232,156	384,3891	152,2331
	400	233,96	370,7236	136,7636
10% 1:2	300	234,2395	405,2407	171,0012
	325	231,6273	402,8241	171,1968
	350	235,4972	405,3943	169,8971
	375	233,6964	289,3517	155,6553
	400	232,3	367,1617	134,8617

- Perhitungan Yield Gasoline, Kerosene dan Gas Oil dengan Katalis Ni-Fe/HZSM-5

Variabel 10% loading dengan perbandingan Ni-Fe = 1:1 pada suhu 400°C

Kadar Gasoline dalam produk biofuel

Hasil analisa GCMS (%G) = 0

Kadar Kerosene dalam produk biofuel

Hasil analisa GCMS (%K) = 16,76%

Kadar Gasoil dalam produk biofuel

Hasil analisa GCMS (%S) = 22,47%

$$\text{Yield Gasoline} = \frac{\%G \times P}{M} \times 100\%$$

$$\text{Yield Kerosene} = \frac{\%K \times P}{M} \times 100\%$$

$$\text{Yield Gasoil} = \frac{\%S \times P}{M} \times 100\%$$

Dimana:

P = Produk cair setelah 120 menit (gram)

M = Massa umpan berupa minyak kelapa (gram)

$$\text{Yield Gasoline} = \frac{0 \times 184}{136,7636} \times 100\% = 0$$

$$\text{Yield Kerosene} = \frac{16,76 \times 184}{136,7636} \times 100\% = 22,5\%$$

$$\text{Yield Gasoline} = \frac{22,47 \times 184}{136,7636} \times 100\% = 30,1\%$$

Variabel	Suhu	%G	%K	%S	Yield G%	Yield K%	Yield S%
5% 1:1	350	0	3,68	3,99	0	3,5	3,8
	375	0	6,8	6,15	0	5,2	4,7
	400	0	26,91	29,17	0	22,2	24,1
5% 1:2	350	0	8,15	9,21	0	7,7	8,7
	375	0	11,11	12,72	0	8,5	9,7
	400	0	21,86	22,21	0	18,1	18,4
10% 1:1	350	0	4,12	6,11	0	3,8	5,6
	375	0	33,22	46,69	0	27,5	38,6
	400	0	16,76	22,47	0	12,5	16,7
10% 1:2	350	0	9,67	10,77	0	8,9	9,9
	375	0	18,41	13,5	0	15,6	11,4
	400	0	31,51	43,63	0	23,1	32

## BIODATA PENULIS



**Afrida Nur Aini**, lahir di Surabaya, 18 Maret 1995. Penulis menempuh pendidikan formal yang dimulai di SD Negeri Pakis VIII Surabaya (2000-2006), dilanjutkan sekolah menengah pertama di SMP Negeri 1 Surabaya (2006-2009), kemudian dilanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Negeri 5 Surabaya (2009–2012). Penulis melanjutkan ke jenjang perguruan tinggi dengan mengambil jurusan D3 Teknik Kimia ITS hingga tahun 2015. Pada tahun yang sama melanjutkan studi jenjang S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Jurusan Teknik Kimia. Pada akhir studi penulis memilih Teknik Reaksi Kimia untuk menyelesaikan tugas akhir dan skripsi. Di bawah bimbingan Firman Kurniawansyah, S.T, M.Eng, Sc, Ph.D dan Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA penulis berhasil menyelesaikan Pra-Desain Pabrik “Sirup Glukosa dari Ubi Kayu dengan Proses Hidrolisa Enzim” dan skripsi berjudul “*Hydrocracking* Minyak Kelapa Menggunakan Katalis Ni-Fe/HZSM-5 Untuk Memproduksi Biofuel”. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2018.

Email: [afrida.ad@gmail.com](mailto:afrida.ad@gmail.com)

## BIODATA PENULIS



**Irene Fransisca Theresia**, lahir di Surabaya, 19 Januari 1995. Penulis menempuh pendidikan formal yang dimulai di SDK Pencinta Damai (2000-2006), dilanjutkan sekolah menengah pertama di SMP Negeri 15 Surabaya (2006-2009), kemudian dilanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Negeri 19 Surabaya (2009–2012). Penulis melanjutkan ke jenjang perguruan tinggi dengan mengambil jurusan D3 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember hingga tahun 2015. Pada tahun yang sama melanjutkan studi jenjang S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Jurusan Teknik Kimia. Pada akhir studi penulis memilih Teknik Reaksi Kimia untuk menyelesaikan tugas akhir dan skripsi. Bersama partner dan dibawah bimbingan Firman Kurniawansyah, S.T, M. Eng, Sc, Ph.D dan Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA penulis berhasil menyelesaikan Pra-Desain Pabrik “Sirup Glukosa dari Ubi Kayu dengan Proses Hidrolisa Enzim” dan skripsi berjudul “Hydrocracking Minyak Kelapa menggunakan Katalis Ni-Fe/HZSM-5 untuk memproduksi Biofuel”. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2017.  
Email: irenefransiscatheresia@gmail.com